

Elektrochemische Oxidation von Methanol an Platin in alkalischem Medium

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Theresa Haisch
aus: Hannover

eingereicht am: 07.11.2019
mündliche Prüfung am: 26.02.2020

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer
Prof. Dr. Michael Bron

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Elektrochemische Oxidation von Methanol an Platin in alkalischem Medium“ während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht bereits als Diplom-, Master- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Frankfurt, 13. April 2020

M. Sc. Theresa Haisch

Vorwort

Ich möchte die Gelegenheit nutzen und mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Ulrike Krewer, die mir die Möglichkeit gegeben hat bei ihr meine Arbeit durchzuführen. Dabei konnte ich immer auf ihre Unterstützung zählen und in zahlreichen Diskussionen von ihrer fachlichen Expertise profitieren.

Desweiteren möchte ich mich bei Prof. Michael Bron für die Übernahme des Korreferats bedanken. Prof. YuYe Tong und Prof. Christophe Coutanceau danke ich herzlich für die wundervolle Zeit, die ich in Ihren Arbeitskreisen erleben durfte. Aus dem TongLab möchte ich mich insbesondere bei Safia Jilani und Rongfeng Zheng für ihre Freundschaft, das gemeinsame Lachen und die fachlichen Gespräche bedanken. Dejun Chen und Hamed Etaee-Esfahani danke ich für die Betreuung und die Unterstützung bei meinen IR Messungen.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem gesamten InES-Team und meinen Studenten bedanken. Hierbei ganz besonders bei Nina Harting und Kerstin Hadler für einfach alles was wir gemeinsam während unserer Zeit am InES erlebt haben. Ebenfalls danke ich Ina Schunke, Wilfried Janßen und Nina Böge für ihre Unterstützung bei meiner Arbeit. Bei Fabian Kubannek bedanke ich mich für jegliche Hilfe, sei es bei der Laborarbeit, dem Korrigieren meiner Paper oder anderen Dingen im alltäglichen Promotionswahnsinn. Meinen Eltern Celia und Adolf Windorfer danke ich für ihre Liebe und Unterstützung, auf die ich in jedem Augenblick meines Lebens zählen kann. Außerdem möchte ich mich herzlich bei Katharina, Peter, Penelope und meiner Familie aus Wülferode, Hillu, Erwin, Marlis und Katja, bedanken.

Mein allergrößter Dank gilt meinem Mann Christoph. Danke für deine Unterstützung auch in den schwierigen Phasen. Danke für den Halt, den du mir gibst. Danke für deine Liebe, du bist mein größtes Glück.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XVIII
I. Einführung und wissenschaftliche Grundlagen	23
1. Motivation der Arbeit	25
2. Brennstoffzellentechnik	27
2.1. Die alkalische Direktmethanolbrennstoffzelle	29
2.1.1. Mechanismus der alkalischen Methanoloxidation	32
2.1.2. Gegenwärtiger Entwicklungsstand der ADMFC	35
II. Experimentelle Methodik	39
3. Elektrochemische Messtechniken	41
3.1. Grundlagen der Cyclovoltammetrie	41
3.1.1. Deckschichtdiagramm in wässrigen Elektrolyten	42
3.1.2. Cyclovoltammogramm der alkalischen Methanol-oxidation	43
3.1.3. Diagnosekriterien der Cyclovoltammetrie	44
3.2. Grundlagen der Chronoamperometrie	45
3.3. Grundlagen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie	45
3.4. Apparative Durchführung	48
3.4.1. Drei-Elektroden-Anordnung	48
3.4.2. Prinzip der Rotierenden Scheibenelektrode	49
4. Analytische Messmethoden	51
4.1. NASH-Methode zur Formaldehydbestimmung	51
4.2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	52

III. Untersuchungsergebnisse und Diskussion	57
5. Einfluss möglicher Störfaktoren auf die Systemstabilität	59
5.1. Degradation von Katalysatorbestandteilen	60
5.1.1. Kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel	60
5.2. Auswirkung von Glaskorrosion	65
5.3. Bestandteile des Elektrolyten	67
5.3.1. Einfluss des Kations	68
5.3.2. Einfluss des Anions	70
5.3.3. Einfluss der Ionomerschichtdicke	72
5.4. Zusammenfassung	73
6. Kinetische Untersuchung der alkalischen Methanoloxidation	75
6.1. Einleitung	75
6.2. Klassische Analyseansätze zur Aufklärung der Elektrodenkinetik . .	75
6.2.1. Tafel-Analyse zur Beschreibung des geschwindigkeitsbestim-	
menden Schrittes	75
6.2.2. Die Levich-Koutecky-Gleichung zur Ermittlung der kineti-	
schen Aktivität und des Massentransportes	80
6.2.3. Zwischenfazit	83
6.3. Charakterisierung kinetischer Parameter anhand von Diagnosekri-	
terien	84
6.3.1. Die Peakdifferenz ΔE_p	84
6.3.2. Das Peakpotential E_p	85
6.3.3. Der Peakstrom i_p	86
6.3.4. Verhältnis der Peakströme im Hin- und Rücklauf	88
6.3.5. Zwischenfazit	88
6.4. Auswirkung der Eduktkonzentrationen auf den Mechanismus der	
alkalische Methanoloxidation	89
6.5. Beurteilung von Systemeigenschaften mittels der elektrochemischen	
Impedanzspektroskopie	90
6.6. Chronoamperometrische Messungen zur Bewertung des stationären	
Verhaltens	95
6.6.1. Simulation einer lokalen pH-Wert-Verschiebung	98
6.7. Identifizierung von Oberflächenspezies mittels <i>in situ</i> EC-SEIRAS .	99
6.7.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen	100
6.7.2. Chronoamperometrische Untersuchungen	106
6.7.3. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit	110
6.7.4. Zwischenfazit	119
6.8. Spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd	119
6.8.1. Formaldehydgehalt in der Lösung unter Variation der Rota-	
tionsgeschwindigkeit	120

6.8.2.	Formaldehydgehalt in der Lösung unter Variation der Eduktkonzentrationen	124
6.8.3.	Cyclovoltammetrische Untersuchung der alkalischen Formaldehydoxidation	125
6.8.4.	Zwischenfazit	128
7.	Deaktivierung des Platinkatalysators	129
7.1.	Einleitung	129
7.2.	Platinstabilität unter elektrochemischen Aspekten	129
7.3.	Experimentelle Untersuchung der Platinoxidbildung	131
7.3.1.	Variation oberes Potential	132
7.3.2.	Oxophilie des Platinkatalysators	136
7.3.3.	Einfluss des Startpotentials	139
7.3.4.	Definierte Bildung von Platinoxiden	140
7.4.	Simulation zur Evaluierung der Platinoxidbildung	143
7.5.	Zwischenfazit	145
IV.	Zusammenfassung	147
8.	Gesamtfazit	149
V.	Anhang	CLI
A.	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	CLIII
	Abkürzungsverzeichnis	CLIII
B.	Theoretische Grundlagen - Ergänzung	CLVII
C.	Listen	CLIX
D.	Vorschriften	CLXI
E.	Graphen	CLXIII
F.	Modellierungen	CLXVII
G.	Ergänzende Angaben	CLXXIII
H.	Publikationsliste	CLXXV

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematischer Aufbau einer alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle (ADMFC).	31
2.2.	Schematische Darstellung der Dreiphasengrenzfläche zwischen dem Katalysator, dem Elektrolyten und der reaktiven Spezies.	32
2.3.	Vereinfachtes Schema des Transportes von OH^- -Ionen über den GROTTHUSS-Mechanismus [51].	32
2.4.	Anteil der vorliegenden Kohlenstoffoxidform in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kohlendioxid-Kohlensäure-Gleichgewicht).	33
2.5.	Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der alkalischen Methanoloxidation. [53–56]. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Weiß = Wasserstoff.	33
3.1.	(a) Verlauf des angelegten Potentials über die Zeit bei einer dynamischen Cyclovoltammetriemessung. (b) Beispiel einer CV-Kurve einer vollständig reversiblen elektrochemischen Reaktion.	42
3.2.	Deckschichtdiagramme einer (a) 1,0 M H_2SO_4 und einer (b) 1,0 M NaOH-Lösung. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0 \text{ rpm}$, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$.	42
3.3.	Cyclische Voltammogramme in einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung (schwarze Linie, Scan-Rate: 20 mV s^{-1}) und in einer 1,0 M NaOH-Lösung (gestrichelte Linie, Scan-Rate: 50 mV s^{-1}) an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur ohne Rotation.	44
3.4.	(a) Anregungsverhalten während einer chronoamperometrischen Messung und (b) resultierende Stromantwort.	45
3.5.	Auftretende Phasenverschiebung infolge der Anregung eines Gleichstromsignals.	46
3.6.	Entstehung des pseudolinearen Verhaltens bei der Wahl einer hinreichen kleinen Wechselstromamplitude.	47
3.7.	Aufbau des Dreielektroden-Setups, bestehend aus der Messzelle (hier PTFE-Zelle), den drei Elektroden (AE, CE, RE), dem Temperatursensor und dem Gaszufluss, für die elektrochemischen Messungen.	47
3.8.	Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) in der Aufsicht sowie einer seitlichen Perspektive und der Verlauf der erzwungenen Strömung.	50
4.1.	Reaktionsmechanismus von Formaldehyd mit dem NASH-Reagenz zu DDL nach der HANTZSCH-Reaktion.	51

4.2. Energiezustände (Grundzustand und angeregter Zustand) innerhalb eines Moleküls.	52
4.3. Übersicht der möglichen Valenz- und Deformationsschwingungen von Bindungen.	53
4.4. Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers.	54
4.5. Der IR-Strahlengang durch das Siliziumprisma zu der Katalysatoroberfläche.	54
4.6. Aufbau des Messsystems für die FTIR-Untersuchung, bestehend aus der KRETSCHMAN-Messzelle und den drei Elektroden (AE, CE, RE). Bei Bedarf kann ein Gasfluss angelegt oder die Zelle temperiert werden.	55
5.1. Cyclovoltammogramme (200 Zyklen) einer (a) alkalischen 1 M NaOH und (b) sauren 1 M H ₂ SO ₄ -Lösung. Pt/C-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $\nu = 100$ mV s ⁻¹ (a) bzw. 200 mV s ⁻¹ (b).	60
5.2. Auftragung der ECSA-Werte einer alkalischen (1 M NaOH) und sauren (1 M H ₂ SO ₄) Lösung gegen die Zyklenzahl. Werte sind auf Basis der CV-Kurven aus Abbildung 5.1 berechnet. Pt/C-RDE, T = 293 K.	61
5.3. Cyclovoltammogramm (1. und 50. Zyklus) einer 1,0 M NaOH-Lösung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $\nu = 50$ mV s ⁻¹	62
5.4. Mögliche Degradationsprozesse eines kohlenstoffgeträgerten Platin-katalysators. Es sind die Platinablösung (rot), die Abtragung von Kohlenstoffpartikeln durch Korrosion (gelb), die Platinauflösung und mögliche folgende Diffusion (blau), die OSTWALD-Reifung (pink) und die SMOLUCHOWSKI-Reifung (grün) abgebildet.	63
5.5. Mikroskopische Aufnahmen einer Pt/C-Katalysatoroberfläche auf einer RDE. a) Die Katalysatoroberfläche vor einer CV-Messung. b) Die Katalysatoroberfläche nach dem Durchlaufen einer CV-Messung (1 M NaOH, 50 Zyklen, 0 - 1,2 V vs. RHE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $\nu = 200$ mV s ⁻¹ . Maßstabszahl des Objektives: 20x.	64
5.6. Strom-Zeit Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung in verschiedenen Zelltypen: Glaszelle, Glaszelle mit Vorbehandlung und PTFE-Zelle. Pt/C-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm.	67
5.7. Cyclovoltammogramme von 0,5 M methanolhaltiger Lösungen mit variablen Elektrolyten: 0,5 M NaOH, 0,5 M KOH oder 0,5 M K ₂ CO ₃ . Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, $\nu = 20$ mV s ⁻¹	68
5.8. Cyclovoltammogramme von 0,5 M methanolbasierten Lösungen mit unterschiedlichen natriumbasierten Elektrolyten: (a) 0,5 M NaOH bzw. 0,5 M Na ₂ CO ₃ (b) 0,5 M NaHCO ₃ . Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $\nu = 50$ mV s ⁻¹	70

5.9. Auftragung der a) absoluten und b) prozentualen ECSA-Werte einer alkalischen 1 M NaOH-Lösung gegen die Zyklenzahl mit Variation der Ionormenge in der Katalysatortinte. Pt/C-RDE, T = 293 K.	73
6.1. TAFEL-Auftragung einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	76
6.2. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung im Potentialbereich 0,5 - 1,1 V vs. RHE für jeweils 1800 s unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit (0 rpm: grün; 400 rpm: rot). Pt-RDE, T = 293 K.	81
6.3. Cyclische Voltammogramme des (a) Hinlaufes und (b) Rücklaufes einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Pt-RDE, T = 293 K, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	82
6.4. Cyclische Voltammogramme des a) Hinlaufes und b) Rücklaufes einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Scan-Rate. Pt-RDE, T = 293, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm.	84
6.5. Auftragung der maximalen Stromdichte gegen die Wurzel der Scan-Rate. Die Daten sind aus Abbildung 6.4 entnommen.	86
6.6. Cyclovoltammogramme zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von der (a) Methanol- und (b) Hydroxidionenkonzentration. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	89
6.7. Elektrochemische Impedanzspektren einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei einem Potential von 0,66 V vs. RHE mit und ohne die ZHIT-Korrektur in der (a) BODE-Darstellung und (b) NYQUIST-Darstellung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.	91
6.8. Elektrochemische Impedanzspektren einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei 0,66 V vs. RHE in der NYQUIST-Darstellung, die direkt hintereinander aufgezeichnet worden sind, mit Anwendung der ZHIT-Näherung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.	92
6.9. Auftragung des Durchtrittswiderstandes gegen die Zahl der Impedanzaufnahme, gemessen jeweils bei 0,66 V vs. RHE in einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.	93
6.10. Elektrochemische Impedanzspektren einer alkalischen Methanollösung bei 0,66 V vs. RHE unter Variation der (a) Hydroxidionen- und (b) Methanolkonzentration in der NYQUIST-Darstellung mit Anwendung der ZHIT-Näherung. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.	94
6.11.	95

6.12. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung im Potentialbereich von insgesamt 0,4 - 1,0 V vs. RHE. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm.	95
6.13. Links: Strom-Zeit-Kurven der experimentellen Untersuchung (gestrichelte Linie) und der Simulation (gerade Linie) einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur bei einem Potential von 0,7 V vs. RHE. Rechts: Konzentrations- und pH-Wertänderung basierend auf der Simulation.	99
6.14. Strom-Zeit-Kurven der experimentellen Untersuchung (gestrichelte Linie) und der Simulation (gerade Linie) einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur bei einem Potential von (a) 0,5 V vs. RHE und (b) 0,9 V vs. RHE. . .	100
6.15. <i>In situ</i> EC-SEIRAS Spektren, aufgenommen während eines CVs in einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung. Pt-Film auf Silizium, T = 293 K, $\nu = 10$ mV s ⁻¹ . Die Potentiale beziehen sich auf eine RHE als Referenzelektrode.	101
6.16. <i>In situ</i> EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 M ¹³ CH ₃ OH Lösung während eines CV Hinlaufes. Pt-Film auf Silizium, T = 293 K, $\nu = 20$ mV s ⁻¹ . Die Potentiale beziehen sich auf eine RHE als Referenzelektrode.	102
6.17. Auftragung der Wellenzahl der beiden CO _{ad} Banden aus Abbildung 6.15 gegen das Potential.	103
6.18. CO-Bindung an eine Platinoberfläche: (a) linear gebundenes CO und (b) brückegebundenes CO.	103
6.19. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO _{ad} Spezies aus dem FTIR-Spektrum (Abb. 6.15) gegen das Potential und das korrespondierende Cyclovoltammogramm ($\nu = 10$ mV s ⁻¹). Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode. . . .	104
6.20. Strom-Zeit-Kurven und Peakintensitäten einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung aufgenommen bei drei unterschiedlichen Potentialen. Pt-Film auf Silizium, T = 293 K.	107
6.21. <i>In situ</i> EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 MeOH-Lösung bei vier unterschiedlichen Potentialen über einen Messzeitraum von 300s. Pt-Film auf Silizium, T = 293 K. Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.	108
6.22. Die zu Abb. 6.21 korrespondierenden Strom-Zeit-Kurven. Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.	109
6.23. <i>In situ</i> EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 M CH ₃ OH Lösung während einer CV Aufnahme. Links: Hinlauf, Rechts: Rücklauf. Pt-Film auf Silizium, T = 278 K, Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.	111
6.24. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO _{ad} Spezies gegen das Potential bei 278 K und 293 K im Vergleich. . . .	113

6.25. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung aufgenommen bei drei unterschiedlichen Potentialen (0,77, 0,97 und 1,17 V vs. RHE). Pt-Film auf Silizium, $T = 278$ K, (b) Die korrespondierenden <i>in situ</i> EC-SEIRAS Spektren.	114
6.26. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO_{ad} Spezies, CO_l und CO_b , gegen das Potential einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung im Vergleich zu einer Lösung, bei der alle Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind (NaOD , CD_3OD , D_2O). Pt-Film auf Silizium, $T = 293$ K.	115
6.27. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOD + 0,1 M CD_3OD Lösung in D_2O aufgenommen bei drei verschiedenen Potentialen (0,57, 0,77 und 0,97 V vs. RHE). Pt-Film auf Silizium, $T = 293$ K, (b) Korrespondierende <i>in situ</i> EC-SEIRAS Spektren.	117
6.28. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOH + 0,1 M CD_3OD Lösung in D_2O aufgenommen bei drei verschiedenen Potentialen (0,57, 0,77 und 0,97 V vs. RHE). Pt-Film, $T = 293$ K, (b) Korrespondierende <i>in situ</i> EC-SEIRAS Spektren	118
6.29. Fluoreszenzspektren von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL). Die Proben stammen von chronoamperometrischen Messungen bei 0,71 V vs. RHE einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei Raumtemperatur unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Pt-RDE und werden nach 5 min, 15 min und 60 min aus der Lösung entnommen. Die Basislinie (gestrichelt) stammt von einer Blindprobe der untersuchten Lösung.	121
6.30. (a) Strom-Zeit-Kurve einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit, aufgenommen bei einem konstanten Potential von 0,71 V vs. RHE für 3600 s. Pt-RDE, $T = 293$ K, (b) Die aus der Fluoreszenzspektroskopie resultierenden Formaldehydkonzentrationen gegen die Zeit.	122
6.31. Die aus den Fluoreszenzspektren enthaltenen Formaldehydkonzentrationen in der Bulklösung einer alkalischen Methanollösung unter Variation der (a) Hydroxid- und (b) Methanolkonzentration während einer chronoamperometrischen Messung bei 0,71 V vs. RHE. Pt-RDE, $T = 293$ K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm.	124
6.32. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung (grün) und einer 1,0 M NaOH + 1,0 M HCHO Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur mit $f_{\text{rot}} = 400$ rpm.	126
7.1. POURBAIX-Diagramm von Platin [134].	130
7.2. Cyclovoltammogramm einer 1 M NaOH-Lösung mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. Pt-RDE, $T = 293$ K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	132

7.3. Die Auftragung der (a) Ladungsmenge von Peak I-III (Hinlauf) bzw. IV und V (Rücklauf) und (b) die Peakstromdichte von Peak IV und V gegen das Umkehrpotential. Daten erhalten von Abbildung 7.2	134
7.4. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	135
7.5. Graphische Darstellung des Peakstrom Verhältnisses und der Hysterese, erhalten aus Abbildung 7.4, gegen das obere Potential. Da die Messung mit einem oberen Potential von 0,7 V vs. RHE nicht das Strommaximum erreicht, sind das Stromverhältnis (= 1) und die Hysterese (= 0) nicht in diesem Diagramm dargestellt.	135
7.6. Die Auftragung der (a) Integralfläche der Oxidationspeaks und (b) des Verhältnisses der Ladungsmengen gegen das Umkehrpotential. Daten erhalten von Abbildung 7.4	136
7.7. Cyclische Voltammogramme einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation des oberes Potentials zur Berechnung des Peakstromverhältnisses i_h/i_r . Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	137
7.8. Die Auftragung des Peakstromverhältnisses i_h/i_r gegen das obere Potential. Die Werte stammen aus Abbildung 7.7.	138
7.9. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung mit unterschiedlichem Startpotential. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	140
7.10. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung aufgenommen bei einem Potential von (a) 0,66 V vs. RHE und (b) 0,78 V vs. RHE ohne und mit vorgeschaltetem Potentialpuls bei 1,0 bzw. 1,1 V vs. RHE. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$	142
7.11. Schema einer möglichen Entwicklung der Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit eines Vorpulses vor der CA-Messung auf Basis der Ergebnisse aus Abbildung 7.10 bei 0,66 V vs. RHE und 0,78 V vs. RHE.	142
7.12. Links: Experimentelle und simulierte CV-Kurven der alkalischen MOR für verschiedene oberen Umkehrpotentiale. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$). Rechts: Die zugehörigen simulierten Oberflächenbedeckungen. Die gepunkteten Linien repräsentieren den jeweiligen Rücklauf.	144
B.1. Polymergrundgerüste für alkalische Membranen.	CLVII
B.2. Mögliche Abbaureaktionen innerhalb alkalischer Elektrolytmembranen.	CLVII

E.1. TAFEL-Auftragung dreier alkalischer Methanollösungen mit je 0,5 M MeOH und einer variablen NaOH-Konzentration (0,1 M: grün; 0,25 M: rot; 0,5 M: blau). Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 5\text{ mV s}^{-1}$	CLXIII
E.2. Kalibrierkurve für die Formaldehydkonzentration aus der Peakfläche der DDL-Fluoreszenzbande.	CLXIV
E.3. Fluoreszenzspektren von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL) resultierend aus einer CA-Messung einer 0,5 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung bei 0,71 V vs. RHE. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$. f_{rot}	CLXIV
E.4. Cyclische Voltammogramme einer alkalischen Methanollösung unter Variation der (a) NaOH- und (b) MeOH-Konzentration. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	CLXV
G.1. Schematische Darstellung des (a) LANGMUIR-HINSHELWOOD- und (b) des ELEY-RIDEAL-Mechanismus.	CLXXIII
G.2. (a) Halbacetal- und (b) Acetalbildung aus Formaldehyd und Methanol.	CLXXIII

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht von Energiedichten (spezifisch und volumetrisch), der Zellspannung und der Anzahl übertragener Elektronen (n) verschiedener Brennstoffe, die Anwendung in Brennstoffzellen finden, sowie von Benzin und Lithium-Ionen Batterien. [17, 18]	28
2.2. Anforderungen an Anionenaustauschermembranen für den Einsatz in der ADMFC. [74]	35
2.3. Leitfähigkeit und Methanoldurchlässigkeit von verschiedenen flüssigen und festen Elektrolyten. [96–99]	37
3.1. Übersicht der stattfindenden Adsorptions- und Desorptionsprozesse in den Deckschichtdiagrammen eines sauren und alkalischen Elektrolyten während des anodischen (Hinlauf) und kathodischen Halbzklus (Rücklauf).	43
5.1. Relative MOR-Aktivität eines Pt/C Katalysators in einer Glas- und PTFE-Zelle.	67
6.1. Übersicht von Reaktionsmechanismen und ihren zugehörigen TAFEL-Steigungen nach [144]. E = Elektrochemische Reaktion, C = Chemische Reaktion, - = geschwindigkeitslimitierender Schritt (rds), O = Oxidationsmittel, R = Reduktionsmittel, I = Intermediat.	77
6.2. Aus den TAFEL-Steigungen berechnete Werte für αn	79
6.3. Aus den Standardbildungsenthalpien berechnete Standardreaktionsenthalpien möglicher Reaktionen während der MOR [161].	87
6.4. Übersicht der berechneten Stromdichten aus den CA-Kurven aus Abbildung 6.12 relativ zur Zeit $t=0$ zu verschiedenen Zeitpunkten.	96
6.5. Bandenposition der beiden CO-Spezies unter Nutzung einer vollständig deuterierten und undeuterierten Lösung.	114
6.6. Übersicht der Ladungsmengen aus der Formaldehydproduktion und die FARADAY'sche Effizienzen für die vollständige Oxidation des Methanols zu CO_2 . Standard: 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH, $f_{rot} = 400$ rpm. Die kursiv gedruckten Angaben beziehen sich auf den Parameter, der bei der jeweiligen messung verändert wurde.	123
7.1. Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen in einem sauren Elektrolyten aus dem POURBAIX-Diagramm mit den zugehörigen Potentialen [134].	130

7.2. Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen in einem alkalischen Elektrolyten aus dem POURBAIX-Diagramm mit den zugehörigen Potentialen [134].	131
C.1. Chemikalienliste	CLIX
C.2. Geräteliste	CLX
F.1. Übersicht der postulierten Reaktionsschritte sowie der Reaktionsraten. Basierend auf [54, 69]	CLXX
F.2. Model constants	CLXXI

Abstract

The alkaline methanol electrooxidation as an anodic reaction in a fuel cell combines the advantages of a liquid fuel and an alkaline electrolyte. It has not yet achieved a production stage because the development of the alkaline direct methanol fuel cell possesses a few challenges. This includes, among other things, the availability of suitable catalyst materials. The use of an alkaline electrolyte allows the use of a variety of materials. Until now, there are still some open questions concerning the mechanism and kinetics of the processes occurring during the alkaline methanol oxidation. This lack of information hinders the effective development of this fuel cell type.

To identify the reaction mechanism of the alkaline methanol oxidation different electrochemical methods were applied, including cyclic voltammetry. The variation of the method's specific parameters allows the evaluation of separate aspects of the processes taking place. The electrochemical experiments were supplemented by analytical techniques like infrared or fluorescence spectroscopy to obtain further details about the intermediates of the reaction. Electrochemical methods enable gathering information on the existence of intermediates and allow estimations of the species nature by combining several data. However, an exact identification is usually not possible, so that additional analysis and simulation are required. The results of the analytical and electrochemical measurements in this work show that the alkaline methanol oxidation is influenced by many factors and constitutes a complex case.

For its use in a fuel cell as an anodic reaction, especially low oxidation potentials are of interest. The adsorption of hydroxide ions is responsible for the excessively high overpotential of the methanol oxidation, whereas methanol already adsorbs at relatively low potentials. The catalyst should therefore be capable of adsorbing both educts at low potentials but also minimizing competition for free sites. In addition, the partial oxidation of methanol to desorbing species such as formaldehyde or carbon monoxide must be suppressed in order to exploit the total potential of the reaction.

Kurzfassung

Die alkalische Methanolelektrooxidation als anodische Reaktion in einer Brennstoffzelle kombiniert die Vorteile eines flüssigen Brennstoffes und eines alkalischen Elektrolyten. Zu einer flächendeckenden Produktion und Anwendung ist es bislang jedoch noch nicht gekommen, da die Entwicklung der alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle noch ein paar Herausforderungen überwinden muss. Dazu zählt unter anderem die Identifikation passender Katalysatormaterialien. Der Einsatz eines alkalischen Elektrolyten bietet die Möglichkeit für die Verwendung einer Vielzahl an Materialien. Bislang existieren noch viele offene Fragen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus und der Kinetik der alkalischen Methanoloxidation. Die darauf basierende fehlende Kenntnis führt zu einem Mangel an Informationen, der eine effektive Entwicklung der alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle hemmt.

Zur Identifizierung des Reaktionsmechanismus der alkalischen Methanoloxidation werden unterschiedliche elektrochemische Methoden angewendet, unter anderem die Cyclovoltammetrie. Die Variation methodenspezifischer Parameter erlaubt dabei die Untersuchung einzelner Aspekte der stattfindenden Prozesse. Die elektrochemischen Experimente werden durch analytische Techniken, wie der Infrarot- und Fluoreszenzspektroskopie, ergänzt, um Details zu den Zwischenstufen der Reaktion zu erhalten. Mittels elektrochemischer Methoden ist es möglich, besonders durch die Kombination verschiedener Daten, Informationen über Zwischenprodukte zu erhalten und eine Einschätzung hinsichtlich ihrer Art zu treffen. Eine exakte Identifizierung ist meist jedoch nicht möglich, so dass eine zusätzliche Analytik benötigt wird. Die Ergebnisse der analytischen und elektrochemischen Messungen zeigen, dass die alkalische Methanoloxidation durch viele Faktoren beeinflusst wird und daher ein sehr komplexes Gefüge darstellt.

Für ihren Einsatz in einer Brennstoffzelle als Anodenreaktion sind besonders die geringen Oxidationspotentiale von großem Interesse. Die Methanolmoleküle adsorbieren schon bei relativ geringen Potentialen, die Adsorption der Hydroxidionen ist für die hohe Überspannung der Reaktion verantwortlich. Der Katalysator sollte daher in der Lage sein beide Edukte bei geringen Potentialen zu adsorbieren und dabei die Konkurrenz um freie Plätze möglichst gering zu halten. Daneben muss die unvollständige Oxidation des Methanols zu Formaldehyd oder Kohlenstoffmonoxid unterdrückt werden, um das vollständige Potential der Reaktion nutzen zu können.

Teil I.

Einführung und wissenschaftliche Grundlagen

1 | Motivation der Arbeit

Die jährliche Erhöhung des Bedarfes an Elektrizität, die fortschreitende Limitierung von fossilen Brennstoffen und die progressive globale Luftverschmutzungsproblematik bilden die treibenden Kräfte hinter dem Ausbau und der nachhaltigen Nutzung von erneuerbaren Energiequellen, sowie der Entwicklung neuer moderner Speichertechnologien. Ein dafür geeignetes Konzept sind Brennstoffzellensysteme. Diese können sowohl für stationäre Anwendungen als auch für mobile Anwendungen verwendet werden.

Das etablierteste Brennstoffzellenkonzept ist die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC). In dieser Zelle werden Wasserstoff und Luftsauerstoff eingesetzt und durch eine elektrochemische Reaktion in einem sauren Elektrolyten ausschließlich zu Wasser umgesetzt. Der Einsatz von Wasserstoff wird von einigen bislang nicht gelösten Problemen begleitet, wie sicherheitsrelevanten Aspekten oder logistischen Herausforderungen. Ein Wechsel des Brennstoffs zu einer flüssigen Alternative könnte zumindest das Infrastrukturproblem direkt umgehen. Infolgedessen sind Methanol und andere kurzkettige Alkohole in den letzten Jahren hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Brennstoff getestet worden [1, 2]. Im Vergleich zu Wasserstoff zeichnen sich die Alkohole durch ihre höheren volumetrischen Energiedichten aus [1, 2]. Zusätzlich würde bei alkoholbasierten Systemen eine enorme Volumenmenge eingespart werden, da eine Flüssigkeit anstelle eines Gases verwendet wird. Auch die Vereinfachung von Transport und Lagerung sind positive Merkmale der flüssigen Substanzen.

Der Austausch des sauren Elektrolyten gegen einen Alkalischen bietet einige entscheidende Vorteile. Im Sauren können aufgrund von Korrosionsvorgängen nur edle Metalle als Katalysator eingesetzt werden. Der Wechsel zu einem alkalischen Elektrolyten ermöglicht auch den Einsatz von unedlen und somit kostengünstigeren Materialien. Für eine erfolgreiche Katalysatorentwicklung zählt die Kenntnis der ablaufenden Prozesse an der Elektrokatalysatorschicht zu den Schlüsselmechanismen. Bislang ist dieses Verständnis für die alkalische Methanoloxidation (MOR) jedoch noch Gegenstand der Forschung, da grundlegende Prinzipien des Reaktionsmechanismus noch ungeklärt sind.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Aspekte der alkalischen MOR an einem Platinkatalysator untersucht. Für eine vollständige Nutzung des Potentials ist es erforderlich, dass auch die äußeren Bedingungen angepasst werden. Daher werden mögliche Faktoren bzw. Zellkomponenten hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Verwendung in einer alkalischen Methanolbrennstoffzelle getestet. Der Haupt-

teil der Arbeit beschreibt elektrochemische und analytische Ergebnisse in Bezug auf die Kinetik und den Reaktionsmechanismus der MOR. Die Anwendung von elektrochemischen Messmethoden ist hinsichtlich der Identifizierung der am Reaktionsprozess teilnehmenden Spezies limitiert. Eine Kombination mit *in situ* Analysemethoden liefert zusätzlich wertvolle Informationen bezüglich der Adsorbat- und Produktbildung, welche mittels rein elektrochemischen Messungen nicht oder nicht vollständig erhalten werden können. Im Abschlussteil der Arbeit wird der verwendete Platinkatalysator hinsichtlich möglicher Deaktivierungsprozesse genauer untersucht.

2 | Brennstoffzellentechnik

Brennstoffzellen zählen zu den tertiären galvanischen Zellen, da ihre chemische Energie nicht direkt in der Zelle gespeichert vorliegt, sondern dem System in Form eines Brennstoffs kontinuierlich hinzugeführt wird. Im Gegensatz zu den sekundären Batterien wird somit das Elektrodenmaterial bei den stattfindenden elektrochemischen Reaktionen nicht umgewandelt oder verbraucht.

Die Grundlagen für die Brennstoffzelle wurden Mitte des 19. Jahrhunderts von CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN entwickelt und 1839 wurde die erste Brennstoffzelle von SIR WILLIAM ROBERT GROVE ausgearbeitet [3, 4]. In den 1960er Jahren erlebte die industrielle Brennstoffzellenforschung durch die Entwicklungsfortschritte im Rahmen des GEMINI-Projektes für den Antrieb von Raumkapseln einen Aufschwung [5]. Das erste Brennstoffzellenauto auf Wasserstoffbasis baute der österreichische Erfinder KARL KORDESCH 1970, welches er selber drei Jahre lang nutzte [6–8].

Das allgemeine Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle beruht, analog einer Batterie, auf der direkten Umwandlung der dem Brennstoff innehabenden chemischen Energie in elektrische Energie. Daher sind diese Technologien meist effizienter als eine Verbrennung, bei der aufgrund von Energiezwischenstufen Verluste auftreten. Der Hauptvorteil der Brennstoffzelle liegt jedoch in ihrer Umweltverträglichkeit. So werden während des Betriebes keine schädlichen Verbindungen wie Stick- (NO_x) oder Schwefeloxide (SO_x) erzeugt, welche bei der herkömmlichen Verbrennung als Nebenprodukte auftreten [9–11]. Im Vergleich zu einer Batterie bieten Brennstoffzellen höhere Energiedichten. Des Weiteren können Leistung und Energie unabhängig voneinander skaliert werden, da das Leistungsvermögen der Brennstoffzelle direkt über die Größe der Brennstoffzelle definiert wird und die Kapazität über die Größe des Brennstoffreservoirs. Bei einer Batterie sind diese beiden Parameter miteinander verknüpft. Die verschiedenen Brennstoffzellentypen unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich der Reaktanten und des eingesetzten Elektrolyten, welcher in flüssiger oder fester Form vorliegen kann.

In den letzten 20 Jahren lag der Fokus primär auf der Entwicklung der Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle (PEMFC). Diese benötigt neben Wasserstoff als Brennstoff nur Sauerstoff für die elektrochemische Umsetzung, deren einziges Reaktionsprodukt Wasser ist. Zu einer großflächigen Markteinführung ist es bislang jedoch noch nicht gekommen. Vor allem die hohen Gesamtkosten limitieren die Einsatzmöglichkeiten dieses Systems [12]. Auch die Lagerung und der Transport von gasförmigem Wasserstoff bereitet einige Schwierigkeiten, nicht

Tabelle 2.1. Übersicht von Energiedichten (spezifisch und volumetrisch), der Zellspannung und der Anzahl übertragener Elektronen (n) verschiedener Brennstoffe, die Anwendung in Brennstoffzellen finden, sowie von Benzin und Lithium-Ionen Batterien. [17, 18]

Brennstoff	spez. Energiedichte kW h kg^{-1}	vol. Energiedichte kW dm^{-3}	E_{Zelle}^0 V	n
H_2 (l)	33	2,4	1,23	2 e^-
Methanol (l)	6,1	4,8	1,21	6 e^-
Ethanol (l)	8,0	6,3	1,15	12 e^-
Glycerol (l)	5,0	6,4	1,09	14 e^-
Hydrazin (l)	5,4	5,4	1,62	4 e^-
Ammonium (l)	3,3	4,0	1,17	3 e^-
Benzin (l)	12,8	9,5	–	–
Li-Ionen-Batterie	0,1 - 0,245	0,252 - 0,736	3,6	$x \text{ e}^-$

nur aufgrund der dafür benötigten fehlenden Infrastruktur, sondern auch infolge sicherheitsrelevanter Anforderungen. Ein weiterer, essentieller Faktor, speziell für die Umweltverträglichkeit des Brennstoffzellensystems, ist die Berücksichtigung der gesamten Ökobilanz. So wird aktuell 96 % der weltweiten Wasserstoffproduktion (ca. 50 Millionen Tonnen pro Jahr) durch Reformierung aus fossilen Brennstoffen gewonnen (48 % Erdgas, 30 % Öl und 18 % Kohle), nur die restlichen 4 % werden mittels Wasserelektrolyse produziert [13–15]. Das Elektrolyseverfahren bietet den Vorteil, dass eine gute Kombination mit erneuerbaren Energiequellen wie Wind oder Sonne besteht. Allerdings ist die Nutzung dieser Technologie meist nicht wirtschaftlich, weswegen der prozentuale Anteil an der Gesamtproduktion so gering ausfällt. Die Reformierung ist eine deutlich günstigere Methode, jedoch korreliert diese mit dem Gebrauch fossiler Energieträger und erzeugt unreineren Wasserstoff. Der durch Reformierung produzierte Wasserstoff ist mit Treibhausgasen, unter anderem Kohlenstoffmonoxid (CO), versetzt, welches für den Gebrauch in Brennstoffzellen hinsichtlich einer möglichen Katalysatorvergiftung entfernt werden muss [16].

Als Alternativbrennstoff zu Wasserstoff wurde von JEFFRIES *et al.* die Verwendung einer wässrigen Methanollösung vorgeschlagen [19]. In einer Brennstoffzelle vorgeschaltetem Reformer sollte aus der Methanollösung reiner Wasserstoff hergestellt werden, welcher dann als Brennstoff fungiert. Auf Basis dieser Idee wurde die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) entwickelt, bei der das Methanol direkt als Brennstoff eingesetzt und oxidiert wird. Dadurch wird eine erhebliche Systemvereinfachung erzielt, da das Methanol nicht weiter mittels Reformierungsprozess zuerst in Wasserstoff umgewandelt werden muss. Methanol zeichnet sich vor allem durch seine hohe volumetrische Energiedichte im Vergleich zu Wasserstoff aus (Tab. 2.1). Zusätzlich liegt Methanol bei Raumtemperatur als Flüssigkeit

vor und kann somit einfacher gelagert und transportiert werden.

Die Oxidation von Methanol in einem sauren Medium an Platin ist bereits intensiv erforscht worden [20–23]. Der Reaktionsmechanismus ist mittlerweile bekannt und allgemein akzeptiert, so dass sich die Forschung analog der PEMFC auf die Entwicklung neuer Systemkomponenten wie alternativen Katalysatormaterialien und verbesserten Membranen fokussiert, um die aktuell hohen Kosten zu reduzieren und eine industrielle Produktion initiieren zu können. Aufgrund des sauren Mediums und der damit einhergehenden erhöhten Korrosionstendenz von Metallen existiert nur eine geringe Auswahl an stabilen Metallen, die als Katalysator verwendet werden können. Diese zeichnen sich zumeist durch ihren edlen und somit auch kostspieligen Charakter aus. Die Aktivität des Katalysators für die ablaufenden Reaktionen, Methanoxidation (MOR) und Sauerstoffreduktion (ORR), ist relativ betrachtet gering, so dass eine ausreichend hohe Menge an Katalysator benötigt wird. Auch dies hat eine Kostenerhöhung zur Folge. Die aktuell eingesetzten Katalysatoren sind meist platinbasiert. Pures Platinmetall sollte allerdings aufgrund einer starken CO-Vergiftungstendenz als Katalysatormaterial nicht verwendet werden [24].

Ein weiteres Problem der DMFC ist das sogenannte Methanol-Crossover. Dies bezeichnet den durch Diffusion und Elektroosmose entstehenden Methanoldurchtritt durch die Membran von der Anoden- auf die Kathodenseite [25, 26]. Als Resultat verringert sich das Gesamtpotential der Zelle infolge der Bildung von Mischpotentialen an der Kathode [27]. Der Großteil des auf der Kathodenseite gelandeten Methanols reagiert in einer Nebenreaktionen mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid [26]. Die Überpotentiale der MOR und ORR sowie das Methanol-Crossover können insgesamt zu einer Reduzierung der Zellspannung von einem theoretischen Wert von 1,2 V auf 0,6–0,7 V führen [28].

2.1. Die alkalische Direktmethanolbrennstoffzelle

Um den Nachteilen der DMFC entgegenzuwirken ist die Verwendung eines alkalischen Elektrolyten ein möglicher Lösungsansatz. Mehrere Forschergruppen haben dokumentiert, dass die Kinetiken für die HOR, ORR und die MOR in einem alkalischen Medium schneller ablaufen als in einer sauren Umgebung [1, 29–34]. Daher, und aufgrund reduzierter Metallkorrosion bei höheren pH-Werten, ergeben sich eine Vielzahl an alternativen, unedleren und somit kostengünstigeren Katalysatormaterialien wie z.B. Nickel, Silber oder perowskitbasierte Strukturen [35–39]. Auch der Teil des Methanol-Crossovers, der auf Elektroosmose beruht, kann reduziert werden. Die Wanderung der Ionen (OH^-) verläuft im Vergleich zum sauren Elektrolyten (H^+) den entgegengesetzten Weg von der Kathode zur Anode. Dies unterbindet das Mitziehen von Methanol hin zur Kathodenseite [40, 41]. Die schon erwähnte bessere Stabilität von Metallen in alkalischem Medium begünstigt nicht nur die Auswahl an verwendbaren Katalysatoren sondern auch die Verminderung

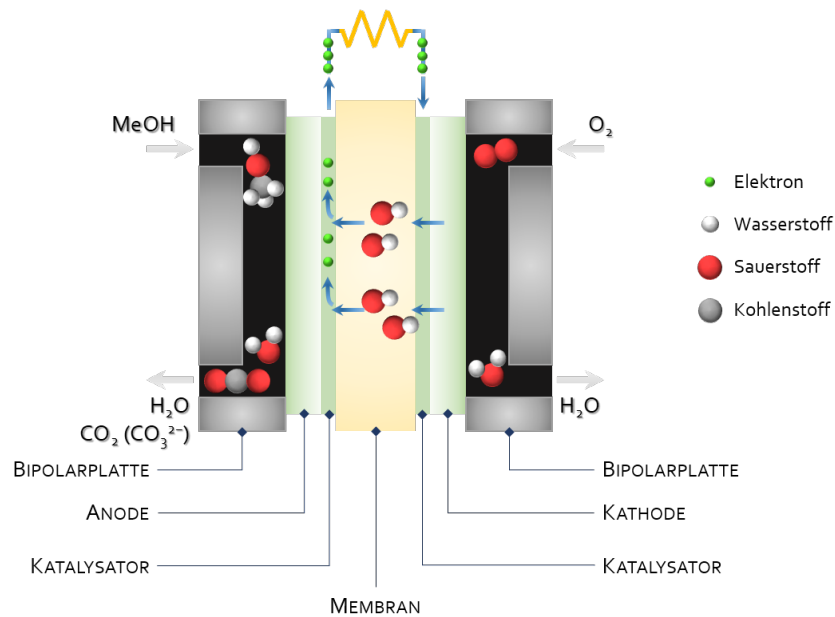
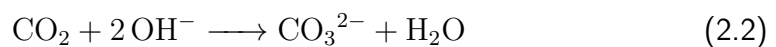
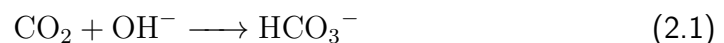


Abbildung 2.1. Schematischer Aufbau einer alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle (ADMFC).

der Bipolarplattendicke durch Verwenden von Metall statt Kohlenstoff. Dies führt einerseits zu einem geringeren Widerstand und stellt andererseits einen entscheidenden Kostenfaktor dar, da die Bipolarplatten bis zu 1/3 der Gesamtkosten einer PEMFC betragen können [40, 42].

Wesentliche Nachteile weist der flüssige alkalische Elektrolyt in Form der Carbonatisierung auf. Zwischen den im Elektrolyten enthaltenen Hydroxidionen (OH⁻) und dem CO₂, welches je nach System aus der Luft oder als Reaktionsprodukt vorliegen kann, findet je nach vorliegendem pH-Wert die Bildung von Hydrogencarbonat oder Carbonat statt.

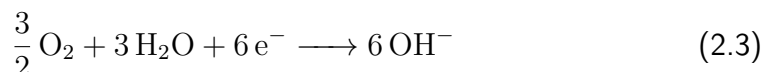


In Verbindung mit den vorliegenden Kationen können die gebildeten Ionen (HCO₃⁻ und CO₃²⁻) in Form von unlöslichen Salzen ausfallen. Dadurch bedingt resultieren mehrere negative Folgen. Zum einen können die Salze die Katalysatorporen und -plätze blockieren oder die aktiven Schichten des Katalysators zerstören [42–44]. Zum anderen verringert sich der pH-Wert durch die Reduzierung der vorliegenden OH⁻-Ionen im Elektrolyten [43, 45, 46]. All diese Prozesse korrelieren mit einer Abnahme des MOR-Umsatzes.

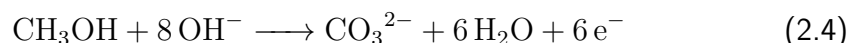
Die Idee der Verwendung einer alkalischen Polymermembran als Elektrolyt in Kombination mit Methanol als Brennstoff in einer Brennstoffzelle wurde 2005 von VARCOE und SLADE publiziert [44]. Reiner Sauerstoff oder Luft dienen dabei

weiterhin als Oxidationsmittel. Abbildung 2.1 zeigt den allgemeinen Aufbau einer alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle (ADMFC). Die ADMFC besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, welche durch eine Anionenaustauschermembran (AEM), die den Transport der Hydroxidionen zwischen den Elektroden ermöglicht, räumlich voneinander getrennt werden. Die Membran verbindet dabei die beiden Halbzellen miteinander und muss, neben dem erwähnten Vermögen der ionischen Leitfähigkeit, elektrisch isolierend sein. Die Elektroden setzen sich jeweils aus einer Katalysator- und einer Gasdiffusionsschicht zusammen und sind der Ort, an dem die elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass diese ausschließlich an den sogenannten Dreiphasengrenzflächen zwischen Katalysator, Elektrolyt und Reagenz stattfinden (Abb. 2.2).

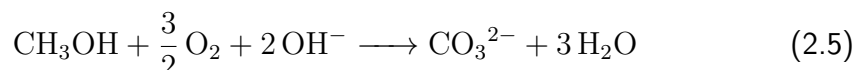
Auf der Kathodenseite erfolgt die Sauerstoffreduktion, bei der der eingesetzte Sauerstoff unter der Aufnahme von Wasser und Elektronen zu Hydroxidionen reagiert.



Diese OH^- -Ionen werden über die Membran zur Anode transportiert. Der Transport erfolgt hauptsächlich über den GROTTHUSS-Mechanismus (Abb. 2.3) [47–50]. Zusätzlich können auch noch Diffusion und Konvektion auf die Ionen wirken. An der Anode wird Methanol durch die Hydroxidionen oxidiert.



Dabei entstehen je nach vorliegendem pH-Wert Kohlenstoffdioxid und/oder Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen (Abb. 2.4), sowie Wasser und Elektronen. Die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen werden über einen äußeren Leiter zur Kathode hin geleitet. Dieser Elektronenfluss stellt den nutzbaren Strom des Systems dar. Die Gesamtgleichung der ADMFC ergibt sich aus den beiden Halbzellenreaktionen.



Pro Molekül Methanol entstehen im alkalischen Medium theoretisch drei Moleküle Wasser und ein Carbonat-Ion.

Die kinetischen Vorteile der alkalischen Umgebung bleiben bei der Verwendung einer alkalischen Membran erhalten. Der Hauptvorteil der Membran gegenüber einem flüssigen Elektrolyten liegt in der Verhinderung der Salzausfällung, da die Kationen nicht mehr mobil vorliegen, sondern an die Membran gebunden sind [40, 42].

2.1.1. Mechanismus der alkalischen Methanoxidation

Die Methanoxidation im Sauren ist ausführlich untersucht und der Reaktionsmechanismus sowie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entschlüsselt worden.

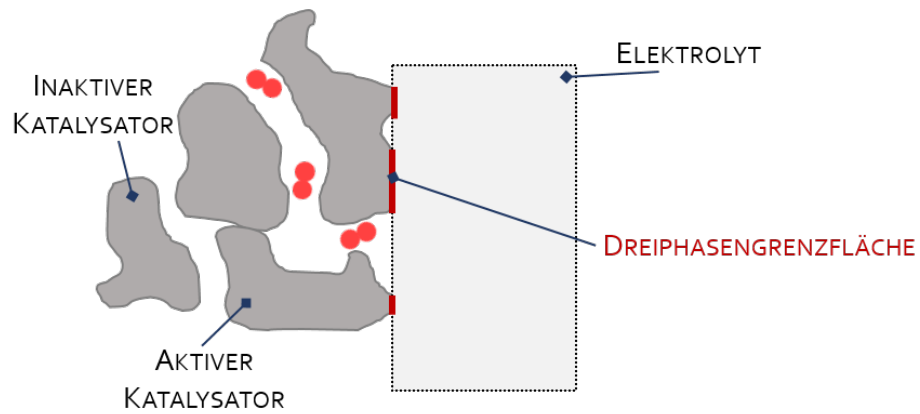


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung der Dreiphasengrenzfläche zwischen dem Katalysator, dem Elektrolyten und der reaktiven Spezies.

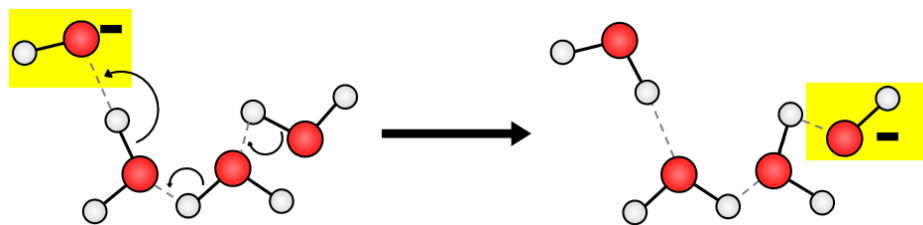


Abbildung 2.3. Vereinfachtes Schema des Transportes von OH⁻-Ionen über den GROTTHUSS-Mechanismus [51].

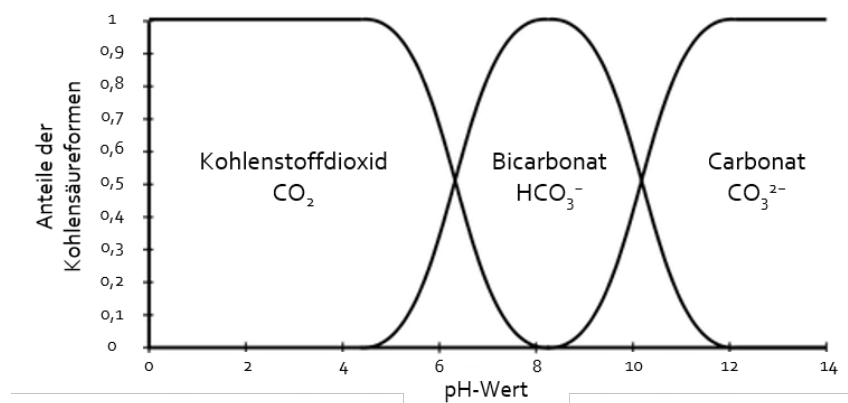


Abbildung 2.4. Anteil der vorliegenden Kohlenstoffoxidform in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kohlendioxid-Kohlensäure-Gleichgewicht).

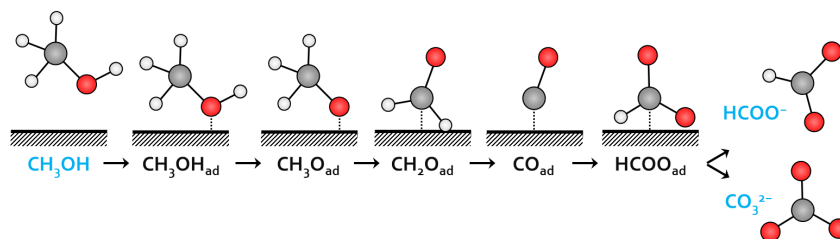
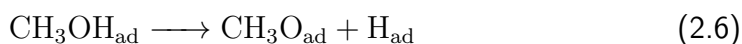


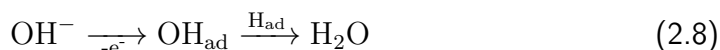
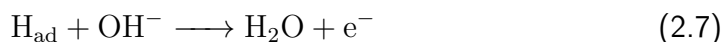
Abbildung 2.5. Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der alkalischen Methanoloxidation. [53–56]. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Weiß = Wasserstoff.

Als Hauptadsorbat konnte CO identifiziert werden, die Oxidation dieser adsorbierten Spezies ist zugleich der limitierende Reaktionsschritt [22]. Der Mechanismus verläuft über einen Doppelpfad, bei dem aus Methanol ein reaktives Intermediat gebildet wird, aus dem entweder Ameisensäure oder CO_2 als Hauptprodukt hervorgeht [22, 23]. Neben diesen beiden Produkten konnte noch die Anwesenheit von Formaldehyd und Methylformiat detektiert werden [52].

Die Kenntnis der ablaufenden Reaktionsschritte und der auftretenden Intermediate zählt zu den wichtigsten Schlüsselfaktoren, um eine ADMFC zu etablieren. Es sind bereits erste Studien zum Reaktionsmechanismus durchgeführt worden. BEDEN postulierte als Erster einen vollständigen Reaktionsmechanismus für die alkalische Methanoloxidation [54]. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung der wichtigsten Reaktionsschritte. In einem ersten Schritt findet die Adsorption von Methanol auf der Platinoberfläche statt. Das Molekül wird dabei im Gegensatz zur aciden Umgebung nicht über den Kohlenstoff sondern über den Sauerstoff chemisorbiert [55]. Die Methanoladsorption weist einen dissoziativen Charakter auf und resultiert in einer Dehydrierung des Moleküls [33, 54, 57].



Der am OH gebundene Wasserstoff wird als erstes abgespalten [54]. Dies wurde von mehreren Gruppen durch verschiedene Experimente, unter anderem durch die Verwendung der Isotope ^{14}C und Tritium (^3H) sowie von deuteriertem Methanol, nachgewiesen [33, 58]. Die abgespaltenen Wasserstoffatome liegen adsorbiert auf der Metalloberfläche vor und reagieren mit Hydroxidionen unter Abgabe eines Elektrons zu Wasser [59, 60].



In wie weit die Reaktionen mit den Hydroxidionen direkt aus der Lösung oder als adsorbierte Spezies ablaufen ist noch nicht vollständig geklärt. Dass adsorbierte Hydroxidspezies während der MOR involviert sind, zeigt sich daran, dass die MOR

Tabelle 2.2. Anforderungen an Anionenaustauschermembranen für den Einsatz in der ADMFC. [74]

Anforderungen	<ul style="list-style-type: none">- Ionenleitfähigkeit $\geq 100 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$- mechanische und thermische Stabilität- möglichst dünn (50-80 μm)- geringe Kosten- kein Methanol Crossover
---------------	---

erst bei Potentialen startet, bei denen die Katalysatoroberfläche zum Teil mit Hydroxidionen belegt ist [54]. Somit muss die OH-Adsorption ebenfalls als wichtiger Reaktionsschritt im Gesamtmechanismus berücksichtigt werden.

In den Folgeschritten werden zwei weitere Wasserstoffe des Methanols abgespalten, bis HCO_{ad} auf der Oberfläche vorliegt. Ausgehend vom HCO_{ad} folgen verschiedene Pfade für die weitere Oxidation, woraus entweder Formiat oder CO_2 als Hauptprodukt hervorgehen [33, 56, 61]. Welche Verbindung primär entsteht ist von den Bedingungen, wie z.B. der OH_{ad} -Konzentration oder dem angelegten Potential, abhängig [62].

Neben Formiat und CO_2 konnten Formaldehyd, Hydrogencarbonat und Kohlenstoffmonoxid mittels FTIR [61, 63], HPLC [64], DEMS [65] oder EQCM [65, 66] als weitere Spezies nachgewiesen werden. CO wird analog dem sauren Medium als Katalysatorgift deklariert, das bei geringen Potentialen akkumuliert, sich jedoch bei hohen Potentialen zu CO_2 oxidieren lässt [33, 53, 67, 68]. Ähnlich dem Hauptprodukt ist auch der reaktionslimitierende Schritt von den Reaktionsbedingungen abhängig. So kann auch die Weiteroxidation von organischen Spezies wie CO oder HCO oder die Methanoladsorption reaktionslimitierend sein [33, 54, 69]. Basierend auf den Arbeiten von BEDEN und den weiterführenden Resultaten ist in Abbildung 2.5 der Reaktionsmechanismus der alkalischen Methanoloxidation abgebildet. Es ist jedoch unter anderem noch nicht endgültig geklärt, ob zwischen den einzelnen Stufen weitere Verknüpfungen existieren.

2.1.2. Gegenwärtiger Entwicklungsstand der ADMFC

Der Fortschritt der Etablierung einer ADMFC hängt im Wesentlichen von der Entwicklung effektiver und kostengünstiger Materialien für die Membran und den Katalysator ab. Anionenaustauschermembranen sind in vielen Gebieten wie z.B. die Meerwasserentsalzung etablierte Trennschichten [70–73]. Die dort genutzten AEMs sind jedoch aufgrund ungenügender Stabilität und Leitfähigkeit nicht für die Anwendung in einer Brennstoffzelle geeignet. Somit müssen Membranen entwickelt werden, die die nötigen Anforderungen erfüllen. Die Anforderungen an eine Membran als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Ein wesentlicher Aspekt für die Tauglichkeit einer Membran in einer Brennstoffzelle ist die Leitfähigkeit. Eine Übersicht von Leitfähigkeiten einiger Elektrolyte ist in Tabelle 2.3 dargestellt. Mittlerweile haben mehrere Forschergruppen alkalische Membranen entwickelt, welche Leitfähigkeiten in Reichweite von sauren Membranen haben, jedoch müssen diese noch im Brennstoffzellentestbetrieb untersucht werden [75–77].

Die Festkörperpolymere Membran besteht im Allgemeinen aus positiv ionischen Gruppen und mobilen negativ geladenen Anionen. Es gibt eine Vielzahl an potentiellen Polymergrundgerüsten für die alkalischen Membranen (Anhang B.1). Bislang wurden AEM auf Basis von Polysulfonen [78–80], Polyetherketonen [81, 82], Polyphenyloxiden [83, 84], Polybenzimidazole [42], Polyvinylidenfluorid (PVDF) [85, 86], Poly(ethylen-co-terafuorethylen) (ETEF) [87] und Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) [85, 88, 89] untersucht, da diese entweder aromatische Ringe oder einen gewissen Grad an Fluorierung aufweisen. Diese beiden Charakteristika weisen häufig gute chemische und thermische Stabilitäten auf. Die Bereitstellung einer ausreichenden Stabilität zählt zu den größten Herausforderungen bei der alkalischen Membranentwicklung. Hydroxidionen wirken als Nucleophile, die mittels verschiedener Reaktionen einem Abbau der Polymere Membran verursachen können (Anhang B.2).

Die Verwendung eines alkalischen Elektrolyten eröffnet vielfältige Möglichkeiten an Katalysatormaterialien. Zum einem ist die Korrosionsbeständigkeit von Metallen bei alkalischen pH-Werten erhöht und zum anderen ermöglichen die verbesserten Reaktionskinetiken eine Substitution von Platin. Die meisten Katalysatoren werden in Nanopartikel-Form eingesetzt, um bei einem geringen Materialeinsatz eine möglichst hohe Oberfläche zu erhalten. Für eine gleichmäßige Verteilung der Metall-Nanopartikel werden diese mittels eines Ionomers, einem Protonen leitender Kunststoff, auf eine Trägersubstanz, meist kohlenstoffbasiert, aufgebracht. Das Ionomer kann analog der Membran degradieren.

Unter den in den letzten Jahrzehnten untersuchten Alternativmaterialien für reines Platin befinden sich viele Kombinationen von Legierungselementen mit Platin. Die Legierungselemente dienen dabei hauptsächlich der Erhöhung der Toleranz gegenüber Katalysatorvergiftungen. Auf Grundlage der im sauren erzielten Resultate, die zeigen, dass die Beimischung von Ruthenium mit deutlichen Aktivitätssteigerungen verbunden ist, ist dieser Katalysator auch im Alkalischen intensiv untersucht worden [21]. Es zeigt sich jedoch, dass die positive Auswirkung des Rutheniums im Alkalischen je nach Systembedingungen nur sehr gering bis kaum vorhanden ist [90, 91]. Neben Ruthenium werden als weitere Zusatzelemente unter anderem Palladium, Gold, Bismut, Blei, Cadmium und Tellur eingesetzt [54, 92, 93]. Es hat sich gezeigt, dass eine geringe Konzentration dieser Spezies im niedrigen Potentialbereich zu einer Verbesserung der Katalysatoraktivität führt. Bei einer zu hohen Konzentration bedecken die Zusatzelemente allerdings die Oberfläche des Platins zu stark und verringern die Adsorption der eigentlichen Reaktionsedukte, Metha-

Tabelle 2.3. Leitfähigkeit und Methanoldurchlässigkeit von verschiedenen flüssigen und festen Elektrolyten. [96–99]

Elektrolyt	Ionenleitfähigkeit $S\ cm^{-1}$	Methanol Permeabilität $cm^2\ s^{-1}$
Schwefelsäure, 30%	0,73	-
Nafion® 117	0,079	$2,45 \cdot 10^{-6}$
Kalilauge 7 M	0,54	-
Tokuyama® A201	0,033	$4,44 \cdot 10^{-7}$

nol und Hydroxidionen. Daneben sind Verbindungen von Platin mit Metalloxiden (z.B. NiO) sowie der Einsatz von Perovskiten auf Platin entwickelt und untersucht worden [94, 95].

Trotz der Untersuchungen von platinbasierten Katalysatormaterialien besteht das Interesse vollständig platinfreie Verbindungen zu etablieren. Nickel, Palladium und Gold gelten als aussichtsreiche Kandidaten, zeigen jedoch eine geringere Aktivität gegenüber der alkalischen Methanoloxidation [100–102]. Auch an Perovskiten und Metalloxid-Mischkatalysatoren ohne Platin ist in den letzten Jahren intensiv geforscht worden [103–106]. Allgemein betrachtet besteht auf dem Forschungsfeld der Katalysatorentwicklung für die alkalische Direktmethanolbrennstoffzelle noch ein erhebliches Verbesserungspotential. Die Kenntnis des genauen Reaktionsmechanismus der alkalischen Methanoloxidation kann dabei einen entscheidenden Beitrag zur Vereinfachung der Katalysatorentwicklung liefern.

Teil II.

Experimentelle Methodik

3 | Elektrochemische Messtechniken

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene elektrochemische Messungen durchgeführt, um die ablaufenden Prozesse an der Katalysatoroberfläche im Verlauf der alkalischen Methanoloxidation zu untersuchen. In den folgenden Abschnitten wird die grundlegende Theorie der jeweiligen Methoden sowie die präparative und apparative Durchführung kurz vorgestellt. Dabei liegt der Fokus auf den rein elektrochemischen Messungen. Kombinationen mit zusätzlicher Analytik werden in Kapitel 4 vorgestellt. Eine Übersicht aller verwendeter Chemikalien und Geräte befindet sich in Anhang C. Die spezifischen Parameter und Details zu den einzelnen Messreihen werden in den jeweiligen Abschnitten der Ergebnissdiskussion aufgeführt. Zur Minimierung statistischer Fehler werden alle Messungen mehrfach durchgeführt.

3.1. Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) zählt zu den wichtigsten potentiodynamischen Messmethoden in der Analyse von elektrochemischen Prozessen und Systemen. Zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen wird ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf (Abb. 3.1a) an der Arbeitselektrode vorgegeben und der dabei resultierende Strom aufgezeichnet. Die Darstellung der Stromentwicklung in Abhängigkeit vom Potential wird in einem Strom-Potential-Diagramm (Abb. 3.1b) dargestellt. Wichtige einstellbare Kenngrößen bei dieser Messmethode sind die beiden Umkehrpotentiale, das untere (E_U) und das obere (E_O), sowie die Vorschubgeschwindigkeit (v), welche die zeitliche Änderung des Potentials wiedergibt. Das Startpotential wird so gewählt, dass beim ausgewählten Potential keine elektrochemischen Vorgänge stattfinden und somit kein Strom fließt. Oft wird eines der beiden Umkehrpotentiale als Startpotential genutzt, dies ist aber nicht zwingend notwendig. Eine Änderung des Potentials hin zu positiveren Potentialen wird als anodischer Halbzyklus oder Hinlauf bezeichnet. Der kathodische Halbzyklus kennzeichnet die Potentialänderung zu negativeren Potentialen und wird auch Rücklauf genannt. Für die Interpretation der Cyclovoltammogramme dienen vor allem die Peakströme und -potentiale.

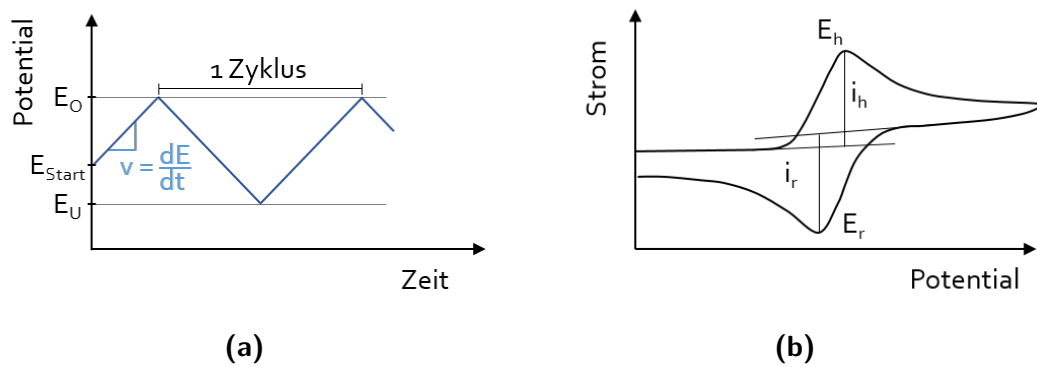


Abbildung 3.1. (a) Verlauf des angelegten Potentials über die Zeit bei einer dynamischen Cyclovoltammetriemessung. (b) Beispiel einer CV-Kurve einer vollständig reversiblen elektrochemischen Reaktion.

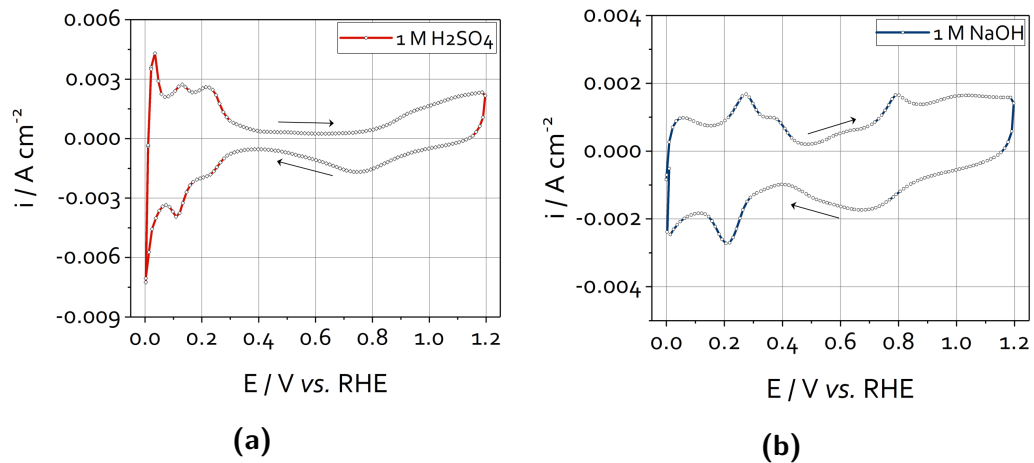


Abbildung 3.2. Deckschichtdiagramme einer (a) 1,0 M H_2SO_4 und einer (b) 1,0 M $NaOH$ -Lösung. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{rot} = 0 \text{ rpm}$, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.1. Deckschichtdiagramm in wässrigen Elektrolyten

Als Deckschichtdiagramm werden Cyclovoltammogramme bezeichnet, welche in Abwesenheit von elektroaktiven Spezies aufgenommen werden. In der Lösung befinden sich somit neben den entsprechenden Ionen des Elektrolyten keine Verbindungen, welche elektrochemisch reagieren. Die entstehenden Ströme sind das Resultat von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten, auch Deckschichten genannt. In Abbildung 3.2 sind die Deckschichtdiagramme einer 1,0 M H_2SO_4 -Lösung und einer 1,0 M $NaOH$ -Lösung an Platin abgebildet. Die drei Stromspitzen im Wasserstoffbereich (0,0 - 0,4 V vs. RHE) im anodischen Halbzyklus (Hinlauf) resultieren aus der Desorption von Wasserstoffatomen von unterschiedlichen Kristallstrukturen des Platins. Die weiteren stattfindenden Prozesse sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt und werden in dieser Arbeit nicht im Detail erläutert, da diese

Tabelle 3.1. Übersicht der stattfindenden Adsorptions- und Desorptionsprozesse in den Deckschichtdiagrammen eines sauren und alkalischen Elektrolyten während des anodischen (Hinlauf) und kathodischen Halbzyklus (Rücklauf).

Potentialbereich	Prozess
Hinlauf (Potentialänderung positive Richtung)	
0.00 - 0.45 V vs. RHE	Desorption der atomaren Wasserstoffbelegung
0.45 - 0.50 V vs. RHE	Bildung der elektrolytischen Doppelschicht
0.55 - 1.20 V vs. RHE	Bildung einer Sauerstoffsorptionsschicht
Rücklauf (Potentialänderung negative Richtung)	
1.20 - 0.45 V vs. RHE	Reduktion der Sauerstoffbelegung
0.45 - 0.40 V vs. RHE	Doppelschichtbereich
0.40 - 0.00 V vs. RHE	Adsorption atomarer Wasserstoff + Wasserstoffentwicklung

ausführlich in der Fachliteratur beschrieben sind [33, 34, 107, 108].

3.1.2. Cyclovoltammogramm der alkalischen Methanoxidation

In Abbildung 3.3 ist das Cyclovoltammogramm einer alkalischen Methanollösung dargestellt. Zusätzlich ist noch das Deckschichtdiagramm einer NaOH-Lösung mit abgebildet, um die einzelnen Prozesse zuordnen zu können. Sowohl im Hin- wie auch im Rücklauf bildet sich jeweils ein anodischer Peak aus, der die Elektrooxidation des Methanols beschreibt. Der Onset der MOR liegt mit einem Potential von ca. 0,45 V vs. RHE deutlich über dem thermodynamischen Wert der MOR von 0,02 V vs. RHE [109]. Der verwendete Platinkatalysator ist somit erst bei Überspannungen von ca. 0,4 V für die MOR geeignet. Der Onset der Oxidation korreliert zudem mit dem Start der Hydroxidionen-Adsorption. Der Reaktion in diesem Potentialbereich liegt somit vermutlich der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus zugrunde (Anhang G), bei dem beide Reaktionspartner vor der Reaktion auf der Oberfläche vorliegen [56]. Der Abfall des Stroms im Hinlauf wird der beginnenden Bildung an Platinoxiden und einer damit einhergehenden Deaktivierung des Katalysators hinsichtlich der Oxidation des Methanols und auch der Reaktionsintermediate zugeschrieben [22, 53]. Der Rückpeak der MOR, welcher deutlich geringere Stromwerte als der Hinpeak aufzeigt, startet sobald durch die Reduktion der Platinoxide wieder genügend freie Katalysatorplätze existieren und neues Methanol und Hydroxid für die weitere Reaktion adsorbieren können (Kap. 7).

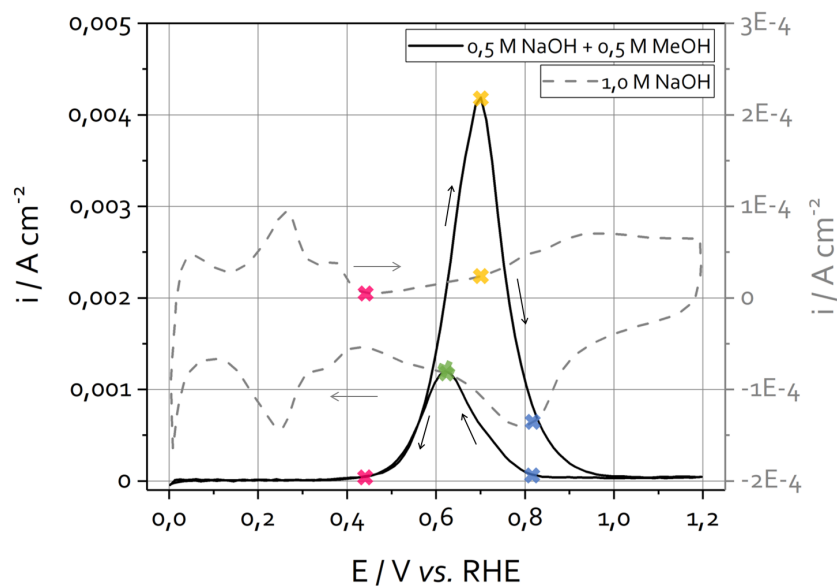


Abbildung 3.3. Cyclische Voltammogramme in einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung (schwarze Linie, Scan-Rate: 20 mV s^{-1}) und in einer 1,0 M NaOH-Lösung (gestrichelte Linie, Scan-Rate: 50 mV s^{-1}) an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur ohne Rotation.

3.1.3. Diagnosekriterien der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wird häufig verwendet, um Elektrodenprozesse zu untersuchen. Unter anderem ist es mithilfe der Cyclovoltammetrie möglich die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen zu analysieren. Dazu werden die sogenannten Diagnosekriterien angewendet, welche charakteristische Werte für bestimmte Reaktionsmechanismen aufweisen, die Berechnung relevanter Parameter zulassen oder die Bestimmung der Reversibilität erlauben [110]. Zu den Kriterien zählen:

- die Differenz der Peakpotentiale $E_h - E_r$ (ΔE_p) zwischen Hin- und Rücklauf,
- die Verschiebung der Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Scan-Rate,
- die Abhängigkeit des Peakstroms i_h zu der Wurzel der Scan-Rate und
- das Verhältnis der beiden Peakströme i_h/i_r zueinander.

3.2. Grundlagen der Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie (CA) wird der Strom als Funktion der Zeit bei einem festgelegten Potential aufgezeichnet (Abb. 3.4). Diese Relaxationsmethode zählt zu den potentiostatischen Messmethoden. Zur Durchführung wird anfangs ein Potential angelegt, bei dem keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Zu

einem definierten Zeitpunkt $t = 0$ wird das Potential durch einen Potentialsprung auf einen Wert verändert, bei dem die Oxidation oder Reduktion der vorliegenden Substanz erwartet wird bzw. untersucht werden soll. Der Strom nimmt dabei mit der Zeit ab, der Zusammenhang wird durch die COTTRELL-Gleichung von FREDERICK GARDNER COTTRELL definiert.

$$I(t) = \frac{zFAc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.1)$$

In der Gleichung bezeichnet z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die FARADAY-Konstante, A die Elektrodenfläche, D den Diffusionskoeffizienten und c die Bulkkonzentration.

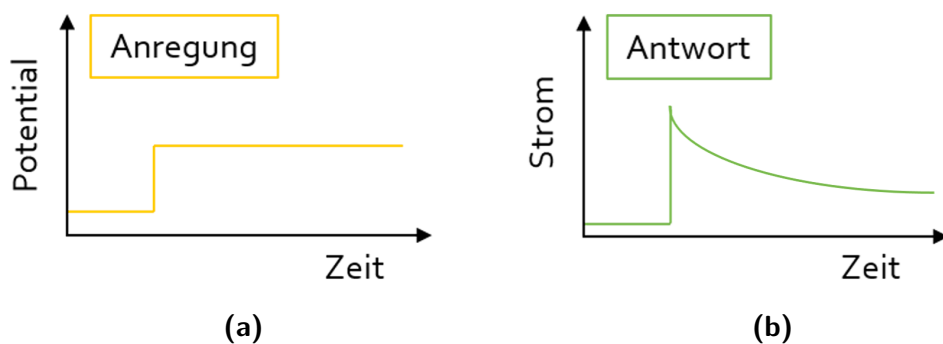


Abbildung 3.4. (a) Anregungsverhalten während einer chronoamperometrischen Messung und (b) resultierende Stromantwort.

3.3. Grundlagen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein zerstörungsfreies elektrisches Messverfahren und bietet die Möglichkeit durch das Anlegen einer sinusförmigen elektrochemischen Störung die Impedanz von verschiedenen Prozessen aufzunehmen, um diese zu charakterisieren. Die Impedanz ist analog zum OHM'schen Widerstand ein Maß für die Fähigkeit einem Stromfluss zu widerstehen und wird auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet. Bei dieser Technik wird eine geringe Wechselstromamplitude (AC) auf ein konstantes Gleichstromsignal (DC) gelegt. Das sinusförmige Anregungssignal resultiert bei einem linearen System in eine sinusförmige Stromantwort, wobei diese in der Phase verschoben ist (Abb. 3.5).

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.3)$$

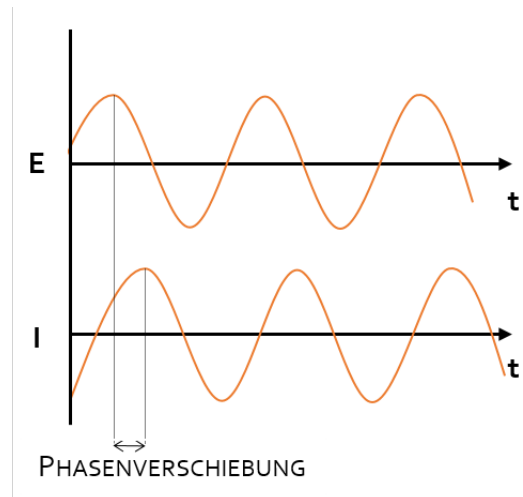


Abbildung 3.5. Auftretende Phasenverschiebung infolge der Anregung eines Gleichstromsignals.

Es muss eine ausreichend kleine Amplitude (1 – 10 mV) gewählt werden, so dass die resultierende LISSAJOUS-Figur ein pseudolineares Verhalten aufweist (Abb. 3.6). Analog dem OHM'schen Gesetz ergibt sich zwischen dem Anregungs- und Antwortsignal folgender Zusammenhang:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.4)$$

Die Auftragung der logarithmierten Frequenz gegen die Impedanz Z_0 bzw. die Phasenverschiebung ϕ ergibt die BODE-Darstellung. Mit Hilfe der EULER-Beziehung kann eine Umrechnung in eine komplexe Form durchgeführt werden.

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0 (\cos(\phi) + i \sin(\phi)) \quad (3.5)$$

Der NYQUIST-Plot gibt die Beziehung des Imaginär- und Realteils der komplexen Form wieder.

3.4. Apparative Durchführung

3.4.1. Drei-Elektroden-Anordnung

Die elektrochemischen Messungen werden mit dem in Abbildung 3.7 illustrierten Drei-Elektroden-Setup durchgeführt. An der Arbeitselektrode (AE) finden die zu untersuchenden Prozesse statt. Zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode (RE) wird die Sollspannung angelegt. Die Spannung verändert sich

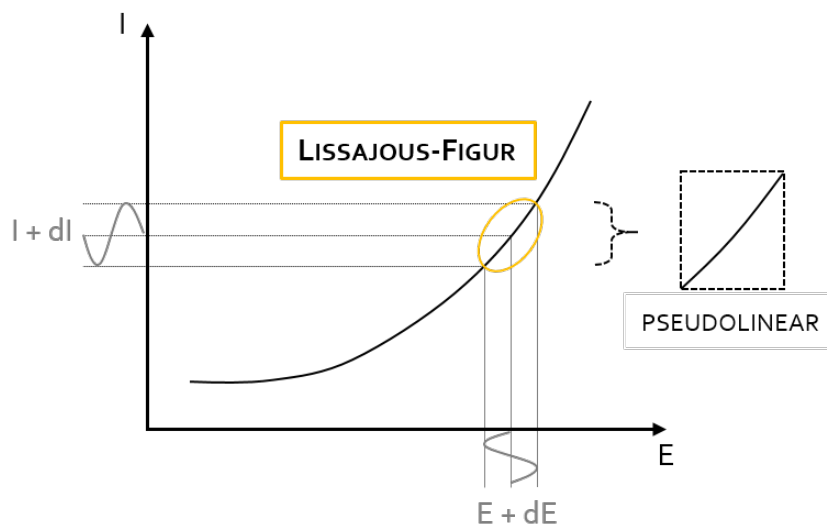


Abbildung 3.6. Entstehung des pseudolinearen Verhaltens bei der Wahl einer hinreichen kleinen Wechselstromamplitude.

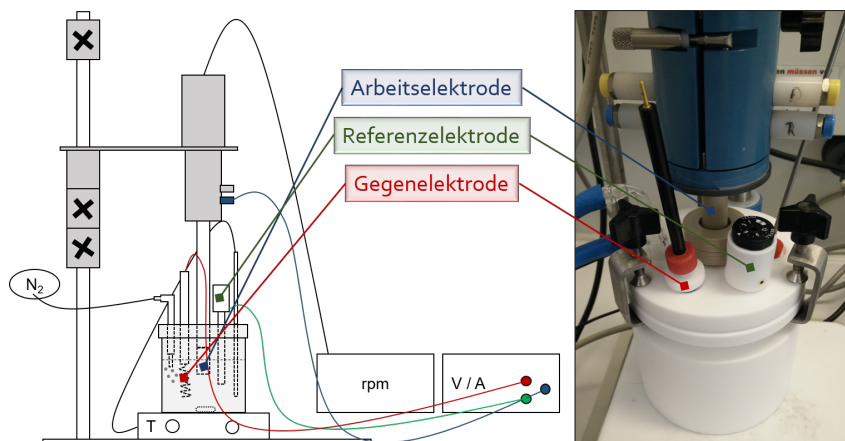


Abbildung 3.7. Aufbau des Dreielektroden-Setups, bestehend aus der Messzelle (hier PTFE-Zelle), den drei Elektroden (AE, CE, RE), dem Temperatursensor und dem Gaszufluss, für die elektrochemischen Messungen.

wenn an der Arbeitselektrode eine elektrochemische Reaktion stattfindet. Die Regulierung des geforderten Potentials wird durch einen elektrischen Stromfluss von der Gegenelektrode (CE) zur Arbeitselektrode gewährleistet. Die stromlose Verbindung zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode ermöglicht die kontinuierliche Einhaltung des vorgegebenen Potentials.

Als Arbeitselektrode fungiert in dieser Arbeit eine rotierende Scheibenelektrode (RDE). Diese besteht aus einer kreisförmigen Scheibe, welche in ein isolierendes Material eingebettet ist. Die Elektrode ist mit einem Elektromotor, der die genaue Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit erlaubt, verbunden. Im Allgemeinen besteht die Arbeitselektrode aus einem Edelmetall oder Glaskohlenstoff und kann bei Bedarf mit einer Katalysatortinte beschichtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich eine Platin-RDE verwendet. Für einige Untersuchungen wird auch eine beschichtete Glaskohlenstoffelektrode eingesetzt. Die Beschichtung der RDE erfolgt mittels Auftragung einer Katalysatortinte.

Die Tinte wird nach der von GONZÁLES-COBOS *et al.* beschriebenen Herstellung vorbereitet [111]. Dazu wird das Katalysatorpulver, in dieser Arbeit bestehend aus kohlenstoffgeträgertem Platin (Pt/C), in Wasser und Isopropanol gelöst. Zu der Lösung wird eine definierte Menge an Ionomerlösung zugegeben. In dieser Arbeit wird neben einer alkalischen Ionomerlösung (AS-4) auch Nafion verwendet, wobei das AS-4 Ionomer als Extraschicht nach der Exsikkation auf die Tinte aufgetragen und nicht zu der Tinte beigemischt wird. Die detaillierte Zusammensetzung der Katalysatortinte ist in Anhang D aufgeführt. Zur vollständigen Auflösung des Katalysatorpulvers wird die Tinte in einem Ultraschallbad homogenisiert.

Vor dem Aufbringen der Katalysatortinte auf die RDE wird diese mit einer Aluminiumlösung poliert, in einer Aceton/Wassermischung im Ultraschallbad gereinigt und mit hochreinem Wasser abgespült. Ein Tropfen mit definiertem Volumen wird auf die gereinigte Elektrodenoberfläche aufgetragen. Die Exsikkation der Katalysatortinte wird bei einer konstanten Rotation von 700 rpm durchgeführt. Neben einem beschleunigten Trocknungsprozess entsteht auf diese Art eine wohldefinierte, homogene Katalysatorverteilung [112].

Als Gegenelektrode dient ein gewickelter Platindraht, der eine möglichst große Oberfläche bietet, um die Stromdichte der elektrochemischen Reaktion an der Gegenelektrode auf ein Minimum zu reduzieren damit diese einen vernachlässigbaren Anteil liefert. Die Referenzelektrode in dieser Arbeit ist eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE). Diese ist pH-Wert unabhängig und kann direkt in die Messlösung eingetaucht werden. Die Angaben aller Potentiale innerhalb dieser Arbeit beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die reversible Wasserstoffelektrode. Die Regelung des Elektrodenpotentials wird durch einen Potentiostaten, der mit den drei Elektroden verbunden ist, ermöglicht.

Als Messzelle wird entweder eine Borosilikatglas- oder PTFE-Zelle genutzt. Die Elektrolytlösung wird direkt vor der Messung hergestellt, um mögliche Kontaminie-

rungen durch die Lagerung zu minimieren. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung (Elektrolyt + Methanollösung) beträgt 150 mL. Wenn nicht anders beschrieben, werden die Experimente bei 20 °C (293 K) und unter N₂-Gasstrom gemessen. Die RDE wird vor der eigentlichen Messung elektrochemisch gereinigt. Dazu wird ein CV von 100 Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV s⁻¹ zwischen 0,0 und 1,2 V gefahren. Daran schließt direkt die Messung der elektrochemischen Oberfläche an (10 Zyklen mit 50 mV s⁻¹). Im Anschluss findet die jeweilige elektrochemische Messung statt. Die genauen Einstellungen werden in den jeweiligen Kapiteln zusammengefasst.

3.4.2. Prinzip der Rotierenden Scheibenelektrode

Die Nutzung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) ermöglicht unter der Erfüllung bestimmter Voraussetzungen den Erhalt vieler Informationen über Elektrodenkinetiken. Die Hauptbedingungen an das System sind ein stabiler, stationärer Strom, sowie die Abwesenheit von Diffusionshemmungen. Der Aufbau einer RDE sowie das Funktionsprinzip des Elektrolytflusses entlang der Elektrodenoberfläche sind in Abbildung 3.8 illustriert. Die Theorie des Massentransports an einer RDE stammt von BENJAMIN LEVICH [113]. Die Rotation der Elektrode erzeugt einen Sog, der den Elektrolyten ansaugt und einen kontrollierten Materialfluss aus der Bulklösung hin zur Elektrodenoberfläche bewirkt. Dabei entsteht ein stationäres Konzentrationsprofil vor der Elektrode. An der Oberfläche angekommen, strömt der Elektrolyt aufgrund der vorliegenden Zentrifugalkraft laminar über die Elektrodenoberfläche. Die elektrodennahe Lösungsschicht dreht sich dabei mit der Elektrode mit, so dass diese relativ von der Oberfläche aus betrachtet stagniert. Diese Schicht wird als hydrodynamische Grenzschicht bezeichnet. Ihre Dicke ist abhängig von der kinematischen Viskosität (ν) und der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode (ω):

$$\delta_H = 3,6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Der Massentransport aus der Lösung in diese Schicht erfolgt durch Konvektion bedingt durch die Bewegung der rotierenden Elektrode. Innerhalb der stagnierenden Schicht nimmt der Anteil der Konvektion mit zunehmender Nähe zur Elektrodenoberfläche ab, während die Diffusion zunimmt. Die Diffusion dominiert somit die Bewegung eines Teilchens auf die Elektrodenoberfläche. Die dabei durchquerte dünne Lösungsschicht ist die NERNST-Diffusionsschicht mit der Dicke δ_N , welche zusätzlich zu der kinematischen Viskosität und Rotation auch den Diffusionskoeffizienten (D) einbezieht.

$$\delta_N = 1,61 \, \omega^{-1/2} \, \nu^{1/6} \, D^{1/3} \quad (3.7)$$

Eine wässrige Lösung weist meist Diffusionskoeffizienten im Bereich 10⁻⁵ cm² s⁻¹

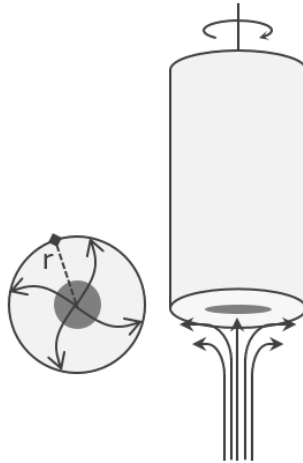


Abbildung 3.8. Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) in der Aufsicht sowie einer seitlichen Perspektive und der Verlauf der erzwungenen Strömung.

auf. Mit Werten in dieser Größenordnung ergibt sich, dass die Diffusionsschicht 20 mal dünner ist als die stagnierende Schicht.

4 | Analytische Messmethoden

Neben elektrochemischen Messungen werden auch verschiedenen analytische Messungen durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen dieser Messmethoden sowie die Beschreibung der verwendeten Messaufbauten werden in diesem Kapitel beschrieben. Die Aufzeichnung der verwendeten Chemikalien sowie der Geräte befinden sich in Anhang C. Bei allen Messungen handelt es sich um Mehrfachbestimmungen.

4.1. Nash-Methode zur Formaldehydbestimmung

Die NASH-Methode dient zum Nachweis von Formaldehyd, vornehmlich in biologischen Proben, und kombiniert die Umwandlung von Formaldehyd in eine fluoreszenzaktive Spezies und deren Detektion mittels Fluoreszenzspektroskopie. Das in einer Probe vorliegende Formaldehyd kondensiert mit Acetylaceton in Anwesenheit eines Ammoniumacetatpuffers nach der HANTZSCH-Reaktion zu 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL) (Abb. 4.1). DDL kann aufgrund von Absorptionsbanden sowohl durch Kolorimetrie als auch Fluorimetrie nachgewiesen und bestimmt werden. Die Methode ist nach NASH benannt, die 1953 zuerst eine DDL-Bande bei 412 nm durch kolometrische Detektion nachweisen konnte [114]. 10 Jahre später entdeckte BELMAN bei 510 nm die Fluoreszenz von DDL und führte erste Fluoreszenzmessungen zur Detektion von DDL durch [115]. Aus der Bande des Fluoreszenzspektrums wird die Peakfläche berechnet und die zugehörige Formaldehydkonzentration über eine Kalibriergerade identifiziert.

Das NASH-Reagenz setzt sich zusammen aus 0,02 M Acetylaceton, 0,05 M Essigsäure und 2,0 M Ammoniumacetat (Vorschrift siehe Anhang D). Die Proben werden während der elektrochemischen Messung aus der Lösung entnommen. Für

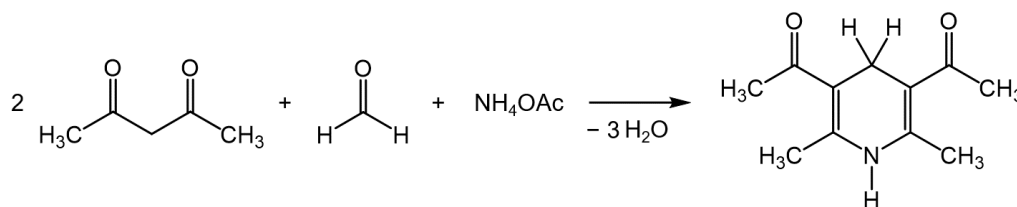


Abbildung 4.1. Reaktionsmechanismus von Formaldehyd mit dem NASH-Reagenz zu DDL nach der HANTZSCH-Reaktion.

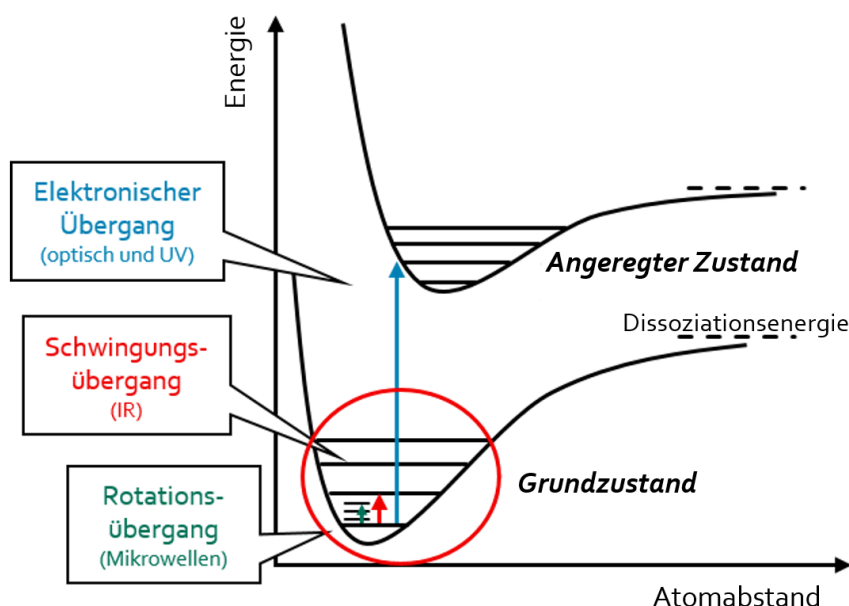


Abbildung 4.2. Energiezustände (Grundzustand und angeregter Zustand) innerhalb eines Moleküls.

diese Untersuchung wird ein geringeres Reaktionsvolumen von 15 mL verwendet, um eine möglichst hohe Konzentration an Formaldehyd in der Bulklösung zu erlangen. Jede Probe hat ein Volumen von 300 μL und wird mit 600 μL NASH-Lösung versetzt. 250 μL der DDL-haltigen Lösung werden in die Fluoreszenzküvette injiziert und vermessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgt bei 400 V und 20 nm. Zur Bestimmung der DDL Konzentration wird die resultierende Bande bei 510 nm ausgewertet. Diese entspricht der Fluoreszenzbande des Diacetyldihydrolutidins. Es ist anzumerken, dass die mithilfe der NASH-Methode ermittelte Konzentration an Formaldehyd ausschließlich der Menge aus der Bulklösung entspricht und nicht die gesamte produzierte Menge an Formaldehyd darstellt. Formaldehyd als adsorbierte Spezies wird mit dieser Methode nicht detektiert.

4.2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie, einer zerstörungsfreien Analysemethode von Molekülstrukturen, wird die Interaktion zwischen elektromagnetischer Energie aus dem Infrarotbereich und Materie untersucht. Die IR-Strahlung liegt energetisch betrachtet im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülverbindungen. Eine Absorption von charakteristischen Energien führt zu einer Schwingungsanregung der Bindung (Abb. 4.2). Ein Molekül ist IR-aktiv, d.h. es findet eine Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekül statt, wenn das Molekül ein veränderbares oder induzier-

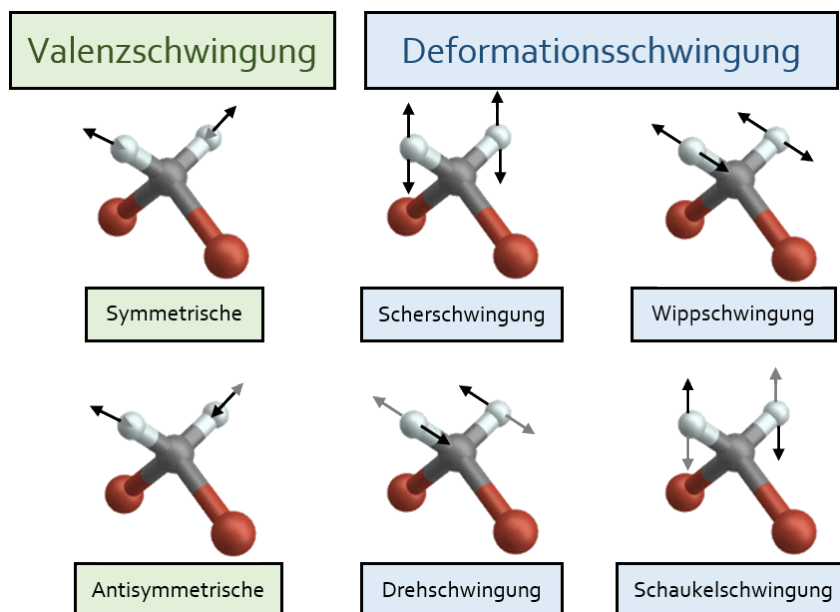


Abbildung 4.3. Übersicht der möglichen Valenz- und Deformationsschwingungen von Bindungen.

bares Dipolmoment aufweist. Die auftretenden Schwingungen werden in Valenz- und Deformationsschwingungen (Abb. 4.3) unterteilt.

Der Aufbau eines FTIR-Spektrometers ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Im MICHELSON-Interferometer wird einfallendes Licht am Strahlenteiler in zwei Teile aufgeteilt, die im Idealfall die gleiche Intensität aufweisen. Ein Teil wird hin zu einem feststehenden Spiegel reflektiert (Referenzarm) und der andere Teil fällt auf einen beweglichen Spiegel (Messarm). An beiden Spiegeln wird das jeweilige Lichtbündel wieder zurück zum Strahlenteiler reflektiert und dort wiedervereinigt. Anschließend gelangt der Strahl zum Detektor. Aufgrund der beweglichen Eigenschaft des einen Spiegels lassen sich unterschiedliche Interferenzen herstellen. Ist der Abstand der beiden Spiegel zum Strahlenteiler gleich groß, so wird die Strahlung maximal verstärkt und eine konstruktive Interferenz tritt auf. Durch die Verschiebung des Spiegels ändert sich die Wegdifferenz und somit auch der Gangunterschied. Unterschiedlich starke destruktive Interferenzen treten daraufhin ein. Bei der Messung wird die Position des Spiegels kontinuierlich geändert und der Detektor registriert die unterschiedlich interferierende Strahlung. Das resultierende Interferogramm (Zeitdomäne) wird durch Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne übertragen und als Resultat ergibt sich das Spektrum.

Für die Oberflächenuntersuchung mittels FTIR-Spektroskopie existieren verschiedene Messtechniken. Im Rahmen dieser Arbeit wird die ATR-SEIRAS (engl. *attenuated total reflexion surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy*) verwendet (Abb. 4.5). Die Messzelle besitzt eine KRETSCHMANN-Konfiguration, wobei ein Siliziumprisma mit einem dünnen Metallfilm, welcher als

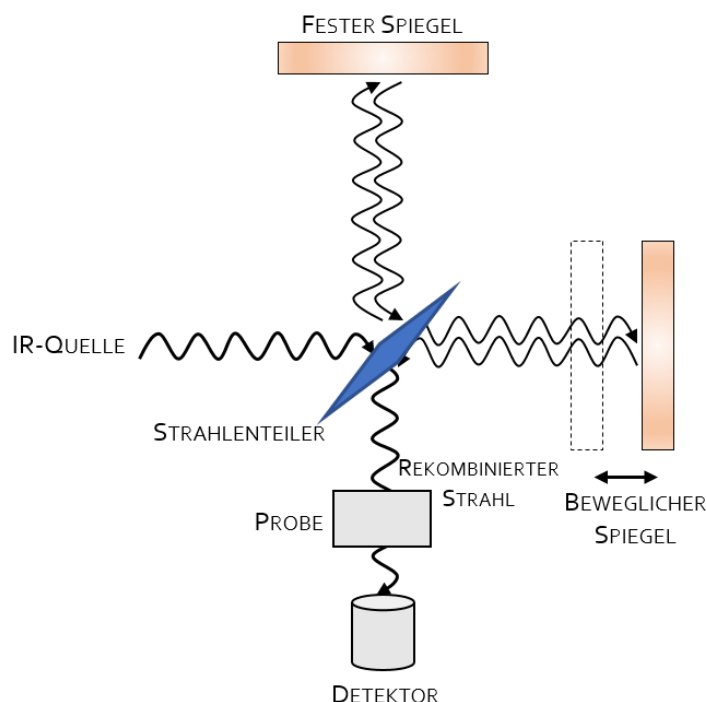


Abbildung 4.4. Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers.

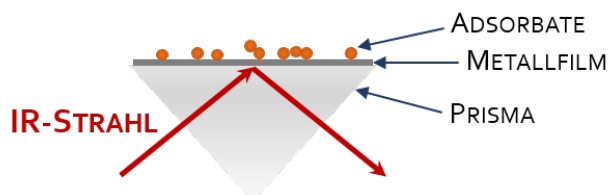


Abbildung 4.5. Der IR-Strahlengang durch das Siliziumprisma zu der Katalysatoroberfläche.

Arbeitselektrode wirkt, beschichtet und mit der Messlösung in Kontakt gebracht wird. Der IR-Strahl wird wie in Abbildung 4.5 gezeigt von unten durch das Siliziumprisma auf die Metallfläche geleitet. Die Strahlung interagiert mit den auf der Oberfläche vorliegenden Spezies und wird anschließend zum Detektor geleitet.

Für die Aufnahme der *in situ* ATR-SEIRAS-Spektren wird ein FTIR-Spektrometer eingesetzt und bei einer spektralen Auslösung von 4 cm^{-1} gearbeitet. Die erhaltenen Spektren werden in Absorptionseinheiten gezeigt, die als $-\log(I/I_0)$ definiert sind, wobei I und I_0 die spektralen Intensitäten des Strahls beim Messpotential bzw. beim Referenzpotential sind (200 Scans pro Spektrum). Als Referenzspektrum wird eine Aufnahme bei 0,0 V verwendet. Die Signaloptimierung erfolgt manuell durch die Verschiebung der Prismaposition. Die Reduzierung der Feuchtigkeit in der Kammer wird durch die Aufnahme eines Einstrahlspektrums kontrolliert. Die verwendete Messzelle besitzt eine KRETSCHMANN-Konfiguration

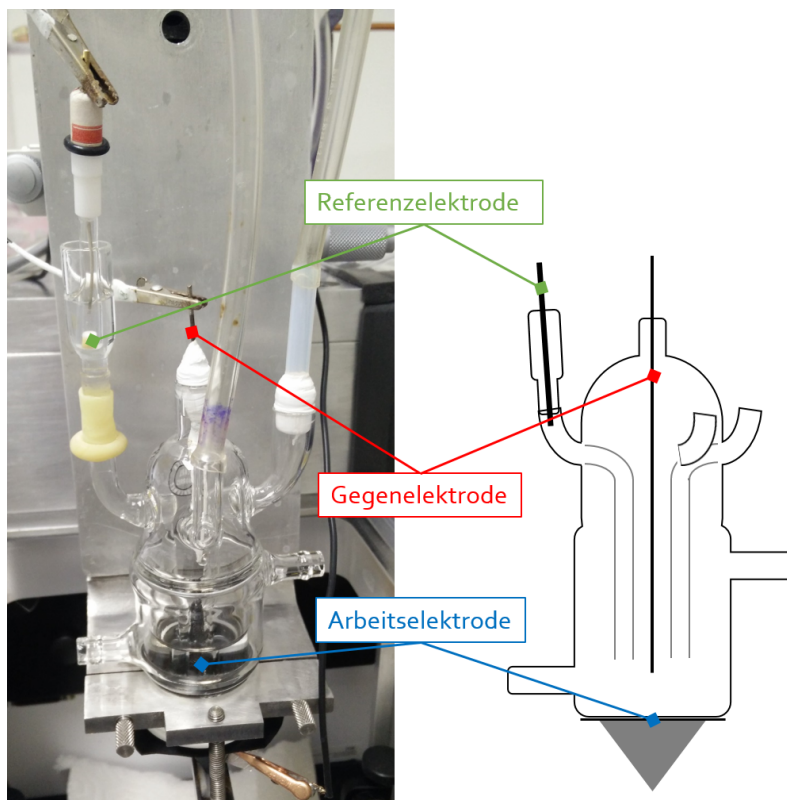


Abbildung 4.6. Aufbau des Messsystems für die FTIR-Untersuchung, bestehend aus der KRETSCHEMAN-Messzelle und den drei Elektroden (AE, CE, RE). Bei Bedarf kann ein Gasfluss angelegt oder die Zelle temperiert werden.

(Abbildung 4.6) und wird vor jeder Messung 24 h in einem Säurebad (Piranhasäure) gereinigt.

Das Siliziumprisma wird mit einem Platinfilm beschichtet, der als Katalysator und Arbeitselektrode dient. Der Herstellungsvorgang des Platinfilms wird im Detail in Anhang D beschrieben. Als Ausgangssubstanz wird Platin(II)-chlorid eingesetzt und nach der Umwandlung in die Precursorlösung auf das Prisma aufgetragen. Nach der Filmbildung wird das Prisma in die Messzelle eingebaut. Als Gegenelektrode wird ein Platindrahtgeflecht verwendet und eine Silber/Silberchloridelektrode dient als Referenzelektrode. Die Lösung kann nach Bedarf mit einem Ar-Gasstrom versetzt werden. Die Regulierung des Potentials der Arbeitselektrode erfolgt mit einem Potentiostaten.

Die Aufnahme der Spektren erfolgt parallel zu der elektrochemischen Messung. Ein einzelnes Spektrum repräsentiert dabei das durchschnittliche Signal, das für einen Bereich von 100 mV aufgezeichnet wird.

Teil III.

Untersuchungsergebnisse und Diskussion

5 | Einfluss möglicher Störfaktoren auf die Systemstabilität¹

Allgemein können verschiedene Anforderungen an experimentelle Untersuchungen formuliert werden, um die Qualität der Messergebnisse sicherzustellen. Die erzielten Ergebnisse müssen zuverlässig und stabil sein, um bei Wiederholung der Messung eine genügend hohe Reproduzierbarkeit zu garantieren. Diese Bedingungen richten sich sowohl an das Messinstrument als auch an die durchführende Person. Zusätzlich muss ein gewisser Grad an Gültigkeit vorliegen. Dies bedeutet, dass garantiert und geprüft werden muss, dass die Apparatur die Messwerte aufnimmt, die gemessen werden sollen.

Jede Messung wird von verschiedenen Fehlern begleitet. Diese werden in statistische und systematische Fehler unterteilt. Statistische Fehler wirken sich auf die Präzision der Messung aus. In erster Linie wird dadurch die Reproduzierbarkeit beeinflusst. Diese Art von Fehler ist unvermeidbar und kann nicht umgangen werden. Allerdings ist es möglich deren Beitrag durch die Aufnahme von Wiederholungsmessungen zu minimieren. Systematische Fehler bezeichnen alle vermeidbaren Fehler, die einen Einfluss auf die Richtigkeit des Messergebnisses haben. Sie definieren sich als die Abweichungen, die zwischen dem Messwert und dem wahren Wert entstehen. So können z.B. Nebenreaktionen zu Veränderungen der Resultate führen. Mehrfachmessungen haben auf diese Art von Fehler keinen positiven Effekt, sie können nur durch Vergleichsmessungen aufgedeckt werden.

Die Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen für die Evaluierung der Kinetik verlangt eine hohe Messqualität, um sicherzustellen, dass die erhaltenen Daten ausschließlich auf die zu untersuchenden Prozesse zurückzuführen sind. Um den Einfluss möglicher störender Faktoren zu eliminieren oder zumindest den Einfluss dieser Fehlerquellen zu minimieren, werden in diesem Kapitel Ergebnisse gezeigt, die auf der Untersuchung der Stabilität einzelner Komponenten des Systems beruhen.

¹Teile dieses Kapitels wurden vorab veröffentlicht: Haisch, T.; Kubanek, F.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Krewer, U., *Electrochim. Acta*, **2019**, 295, 278–285.

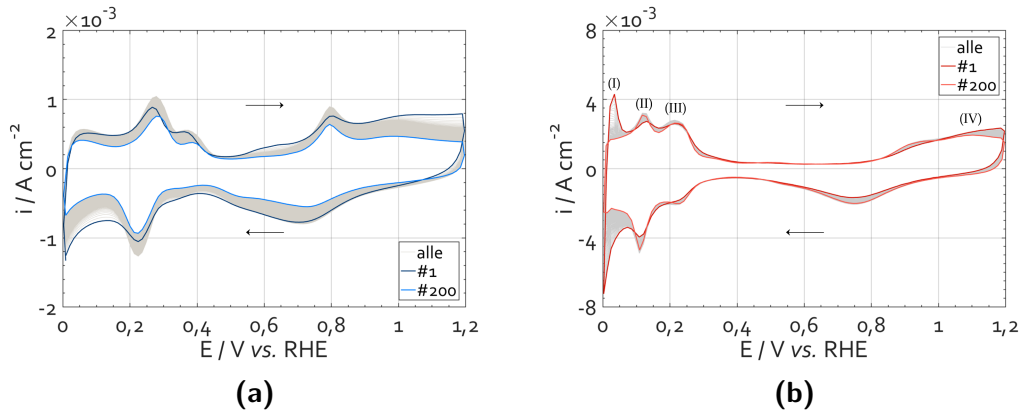


Abbildung 5.1. Cyclovoltammogramme (200 Zyklen) einer (a) alkalischen 1 M NaOH und (b) sauren 1 M H_2SO_4 -Lösung. Pt/C-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0 \text{ rpm}$, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (a) bzw. 200 mV s^{-1} (b).

5.1. Degradation von Katalysatorbestandteilen

5.1.1. Kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel

Gerade im Bereich der Grundlagenforschung hinsichtlich der alkalischen Direktmethanolbrennstoffzelle wird vorwiegend Platin als Katalysator eingesetzt. Neben polykristallinem Platin sind bislang auch verschiedene Einkristalle des Platins untersucht worden. Für den endgültigen Einsatz in einer Brennstoffzelle sollte der Katalysator ein geeignetes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen. Dies bedeutet, dass eine möglichst hohe Oberfläche bei einem geringstmöglichen Volumen ideal ist. Diese Charaktereigenschaft wird von Nanopartikeln erfüllt, welche auf einem Trägermaterial aufgebracht werden. Ein oft verwendeter platinbasierter Katalysator besteht aus Platinnanopartikeln, welche auf Kohlenstoff geträgert vorliegen. Die Hauptanforderung an einen Katalysator ist neben einer hohen Katalysatoraktivität auch eine hinreichende Stabilität. Im Folgenden werden die Ergebnisse von Stabilitätsuntersuchungen an einem Pt/C-Katalysator wiedergegeben, um dessen Einfluss und Tauglichkeit als Katalysatormaterial für die alkalische MOR zu analysieren.

Zu Beginn der Messreihe wird der reine Elektrolyt in Kombination mit dem Pt/C-Katalysator getestet. Dazu werden CV-Kurven von Lösungen mit je 1 M Elektrolytkonzentration aufgenommen. Zu Zwecken der Vergleichbarkeit wird die Messung sowohl in einem alkalischen sowie in einem sauren Elektrolyten durchgeführt. Dazu werden je 200 Zyklen aufgezeichnet. Die Resultate der CV-Messungen sind in Abbildung 5.1 aufgeführt. Die anfängliche Steigung der Katalysatoraktivität im alkalischen Medium (Abb. 5.1a) ist auf den Reinigungseffekt der Katalysatoroberfläche durch das Zyklieren zurückzuführen, da bei dieser Messreihe keine separate elektrochemische Reinigung der eigentlichen Messung vorgeschaltet wird. Die darauf folgende Abnahme verläuft über die restliche Messzeit. Im Sauren ver-

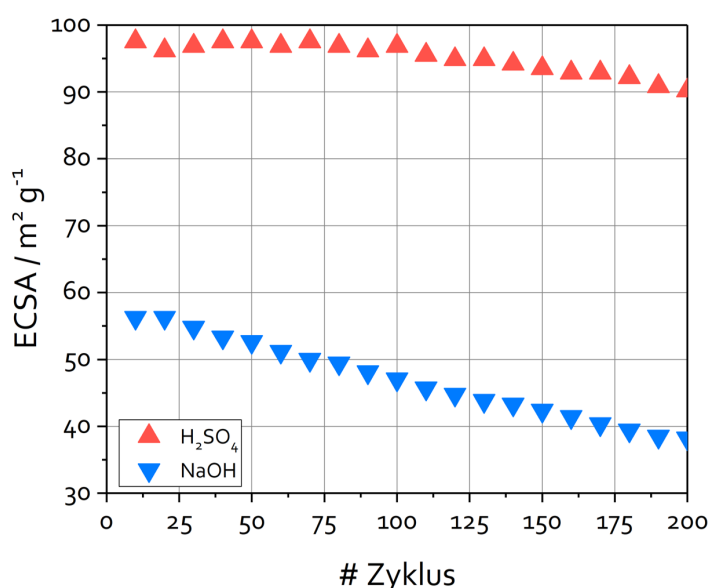


Abbildung 5.2. Auftragung der ECSA-Werte einer alkalischen (1 M NaOH) und sauren (1 M H₂SO₄) Lösung gegen die Zyklenzahl. Werte sind auf Basis der CV-Kurven aus Abbildung 5.1 berechnet. Pt/C-RDE, T = 293 K.

ringert sich nur einer der drei Wasserstoffpeaks (I), sowohl im Hin- wie auch im Rücklauf, während der mittlere Peak (II) zunimmt und der dritte Peak (III) unverändert während der Gesamtzeit vorliegt. Die Abnahme der Stromdichte ist bei der sauren Lösung also strukturspezifisch. Die genaue Zuteilung der Peaks zu den ablaufenden Prozessen ist in Kapitel 3.1.1 zu finden.

Die Analyse der aktiven elektrochemischen Katalysatoroberfläche (ECSA) stellt einen einfachen Weg dar die Qualität eines Katalysators zu definieren. Die ECSA lässt sich folgendermaßen bestimmen: Die Integralfläche der 3 Wasserstoffpeaks wird um die Stromdichte der Doppelschichtladung subtrahiert. Es wird nur die Fläche des Hinlaufes berücksichtigt, da sich im Rücklauf die Wasserstoffadsorption mit der Wasserstoffentwicklung überlagern kann. Die korrigierte Integralfläche (H_{upd}) wird durch die Scan-Rate dividiert. Daraus ergibt sich die Ladung, die aufgrund der Desorption der Wasserstoffatome auftritt. Diese wird durch einen Wert von 210 μC ($Q_{\text{H},0}$) dividiert, dieser Wert entspricht der Ladung einer monomolekularen Platinschicht [116].

$$ECSA = \frac{Q_{\text{H,upd}} - Q_{\text{dl}}}{Q_{\text{H},0}} \quad (5.1)$$

Für die in Abbildung 5.1 dargestellten CV-Kurven werden die ECSA-Werte der aufeinander folgenden Zyklen berechnet. Die graphische Darstellung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Der Verlauf der ECSA folgt bei dem alkalischen Elektrolyten einer linearen Abnahme. Die ECSA verringert

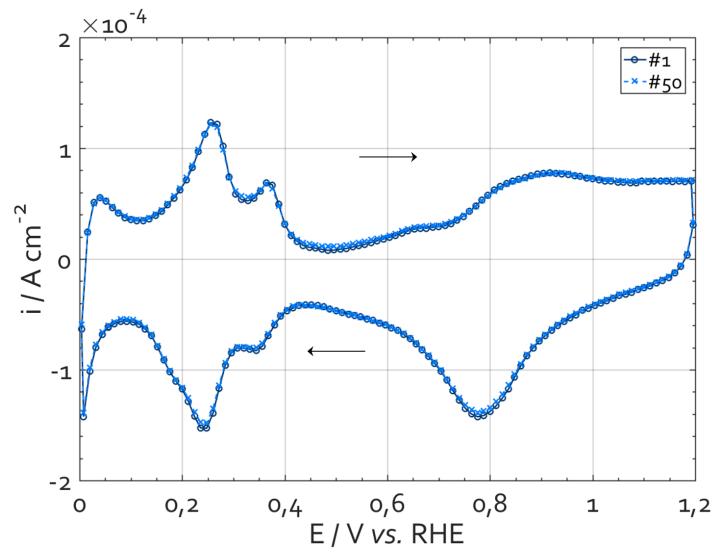


Abbildung 5.3. Cyclovoltammogramm (1. und 50. Zyklus) einer 1,0 M NaOH-Lösung. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$.

sich dabei im Durchschnitt um ca. $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pro 10 Zyklen. Die aktive Katalysatoroberfläche in Schwefelsäure verbleibt weitestgehend konstant über die ersten 100 Zyklen und verliert anschließend eine geringe Menge über die restlichen 100 detektierten Zyklen. Um zu validieren, dass die Verringerung der ECSA durch Katalysatordegradation und nicht aufgrund von chemischen oder elektrochemischen Prozessen unabhängig vom Katalysator resultiert, wird die Stabilitätsuntersuchung mit einer polykristallinen Platinelektrode als Katalysator wiederholt (Abb. 5.3). Es zeigt sich, dass innerhalb von 50 Zyklen keinerlei Veränderungen auftreten, die aufgenommene Stromdichte ist über den gesamten Potential- und Zeitraum konstant. Daraus wird ersichtlich, dass die beim Pt/C-Katalysator auftretende Degradation der Stromdichte auf eben dessen Degradation zurückzuführen ist.

In der Literatur finden sich verschiedene Studien zu Stabilitätsanalysen von Pt/C-Katalysatoren, hauptsächlich in sauren Elektrolyten. Allgemein werden 5 verschiedene Degradationsmechanismen klassifiziert [117]. Diese sind schematisch in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Platinpartikel können sich durch Migration auf der Oberfläche bewegen. Dabei befolgen sie dem RANDOM WALK, einer Art zufälliger Zitterbewegung, welche analog der BROWN'schen Molekularbewegung temperaturabhängig ist. Durch die Migration kann es zu einem Zusammentreffen der Partikel und daraus resultierender Koagulation und Koaleszenz kommen (SMOLUCHOWSKI-Reifung). Auf diese Art wird die aktive Oberfläche der Partikel stark verringert. Eine weitere Reifung, die auftreten kann, ist die OSTWALD-Reifung. Diese beschreibt die Vergrößerung von Partikeln durch das Auflösen kleinerer Partikel. Dieser Effekt beruht auf unterschiedlichen Grenzflächenenergien in Abhängigkeit von der Oberflächenkrümmung. Eine starke Oberflächenkrümmung (kleine Partikel) resultiert in einem effektiv betrachtet höherem Dampfdruck und

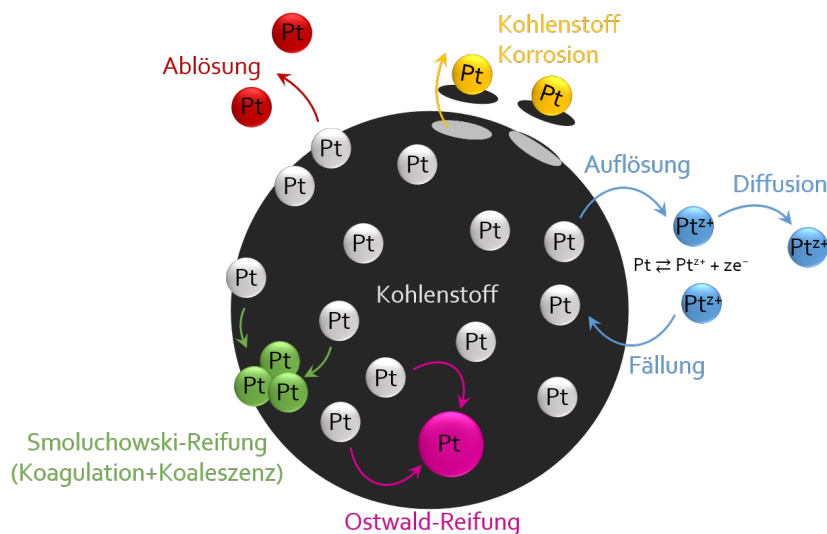


Abbildung 5.4. Mögliche Degradationsprozesse eines kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysators. Es sind die Platinablösung (rot), die Abtragung von Kohlenstoffpartikeln durch Korrosion (gelb), die Platinauflösung und mögliche folgende Diffusion (blau), die OSTWALD-Reifung (pink) und die SMO-LUCHOWSKI-Reifung (grün) abgebildet.

erhöht somit die Wahrscheinlichkeit der Auflösung kleiner Partikel zu Gunsten von Größeren. Weiterer Metallverlust kann durch die Ablösung von Platinpartikeln oder durch Korrosion des Trägermaterials, und damit verbundenem Kontaktverlust der darauf befindlichen Nanopartikel, auftreten. Auch die Auflösung von Platinpartikeln zählt zu den möglichen Degradationsmechanismen. Dabei bilden sich positiv geladene Platinionen, welche in die Lösung übergehen. Aus der Lösung können sich diese Ionen wieder auf die Kohlenstoffstruktur ablagern oder sie diffundieren weiter in die Lösung hinein und fungieren im Weiteren nicht mehr als aktive Zentren.

Die Degradation im Säuren ist intensiv erforscht worden [118–120]. Das Verhalten unter alkalischen Bedingungen ist bislang in ersten Studien untersucht worden [121–124]. Es zeigt sich, dass der Verlust an aktiver Oberfläche im Alkalischen signifikant höher ist, als in saurer Umgebung, was durch die vorliegenden Messungen bestätigt wird. Die Untersuchungen von ZADICK et al. zeigen, dass der ECSA Verlust im Alkalischen bei etwa 57 % liegt, während im Säuren nur 22 % (H_2SO_4) bzw. 17 % (HClO_4) gefunden werden [123]. Ähnliche Tendenzen ergeben sich auch bei den Ergebnissen aus dieser Arbeit, die ECSA Verringerung innerhalb von 200 Zyklen bei Verwendung einer 1 M H_2SO_4 Lösung beträgt knapp 8 %, wohingegen die ECSA bei Verwendung von 1 M NaOH um 32 % absinkt.

Hinsichtlich der Degradationsmechanismen ist noch nicht explizit aufgeklärt, welche im Alkalischen ablaufen. Das unterschiedliche Verhalten der Elektrolyte deutet jedoch daraufhin, dass durch den alkalischen Elektrolyten ein Degradationsmechanismus katalysiert wird. Der Vergleich von Mikroskopaufnahmen vor und

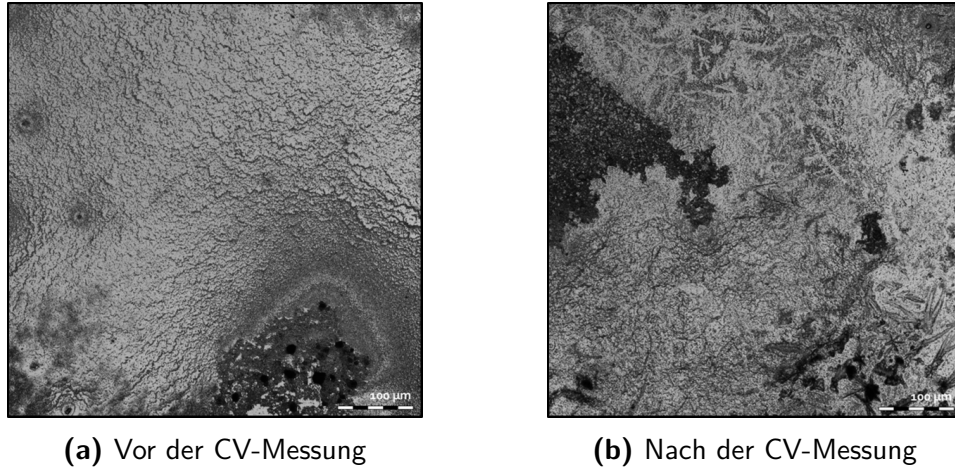


Abbildung 5.5. Mikroskopische Aufnahmen einer Pt/C-Katalysatoroberfläche auf einer RDE. a) Die Katalysatoroberfläche vor einer CV-Messung. b) Die Katalysatoroberfläche nach dem Durchlaufen einer CV-Messung (1 M NaOH, 50 Zyklen, 0 - 1,2 V vs. RHE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $v = 200\text{ mV s}^{-1}$. Maßstabszahl des Objektivs: 20x.

nach einer dynamischen CV-Messung mit einer 1 M NaOH-Lösung zeigt die Kohlenstoffoberfläche des Katalysators (Abb. 5.5). Vor der Messung besteht die Oberfläche aus einer flächendeckenden Schichtstruktur mit sich überlagernden Kohlenstoffschichten, die lokal einige kleine Löcher in der Oberfläche erkennen lassen. Nach der Messung ist die Struktur der Oberfläche verändert und weniger einheitlich. Es sind deutlich Einkerbungen zu erkennen. Dies zeigt, dass zumindest ein Teil der Degradation auf die Veränderung des Trägermaterials zurückzuführen ist. Untersuchungen von CHATENET *et al.* unterstützen diese Annahme, sie vermuten, dass eine lokale Kohlenstoffoxidation zu einer Kohlenstoffabtragung führt [121]. ZADICK *et al.* haben ihrerseits gezeigt, dass nicht nur die Korrosion von Kohlenstoff verantwortlich ist, sondern auch die Bildung von Carbonaten. Schon in einer einfachen alkalischen Elektrolytlösung auch ohne organische Moleküle wie Methanol, treten Carbonate auf, da die kohlenstoffhaltige Trägersubstanz im Alkalischen zu CO_2 reagieren kann. Unter den stark alkalischen Bedingungen entstehen aus dem CO_2 anschließend direkt Carbonationen. Die Carbonate können in Kontakt mit dem vorliegenden Metallkation ausfallen und die Platinpartikel destabilisieren. Diese Annahme wird durch die Untersuchung gestützt, dass eine geringe Löslichkeit des Metallcarbonats mit einem hohen ECSA Verlust korreliert [123, 124].

5.2. Auswirkung von Glaskorrosion

Einer der Vorteile bei der Verwendung eines alkalischen Elektrolyten im Vergleich zu einem Säuren ist eine verbesserte Stabilität möglicher Katalysatormaterialien

aufgrund geringerer Metallkorrosion. Jedoch bezieht sich diese erhöhte Korrosionsstabilität nicht auf alle Materialien des Systems. So wird Glas von einer alkalischen Lösung deutlich stärker angegriffen als im Säuren und es treten Ätzungen des Glases auf [125, 126]. Dabei können Ionen aus der Glasstruktur herausgelöst werden. MAYRHOFER *et al.* haben Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen dieser Ionen auf elektrochemische Messdaten durchgeführt [127, 128]. Dabei stellten sie fest, dass neben Blei vor allem Silikate einen starken Einfluss auf die Wasserstoffoxidation (HOR) und die Sauerstoffreduktion (ORR) haben. Die Zugabe von Borosilikatglas zu einer alkalischen Elektrolytlösung (0,1 M KOH) in einer Teflonzelle hebt den Siliziumgehalt innerhalb von 2 h um einen Faktor von 20. Die Auswirkungen der Ionen weisen zwar einen reversiblen Charakter auf, wenn das System einen potentiodynamischen Zyklus abläuft, jedoch wird der Einfluss bei potentiostatischen Messungen nicht einfach zu ignorieren sein.

Innerhalb einer regulären Brennstoffzelle werden zwar keine Glasbestandteile verbaut, Versuche im Labormaßstab enthalten jedoch viele Glaskomponenten. Um stabile und verlässliche Daten zu erhalten ist es unerlässlich, dass keine unbedachten Auswirkungen von Glasionen auftreten. Ein Austausch aller Glaskomponenten gegen inerte Materialien oder alternativ eine Vorbehandlung der Glasgeräte sind mögliche Maßnahmen. Bislang ist nur der Einfluss der Glasionen auf die HOR und ORR untersucht worden. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Messzellen hinsichtlich der Glaskorrosion untersucht, um systematische Fehler ausgehend vom Zellsystem möglichst zu eliminieren, wobei der Fokus auf Einflüsse der Ionen auf die alkalische Methanoloxidation (MOR) gelegt wird.

Die Untersuchung der Auswirkung einer möglichen Glaskorrosion auf die alkalische MOR erfolgt in zwei verschiedenen Zelltypen, einer Glas- und einer PTFE-Zelle, sowie in der Glaszelle, welche vorbehandelt worden ist. In der Literatur finden sich Vorschriften, dass eine Säurebehandlung des Glases gegen den Ionenaustrag wirkt [129, 130]. Auf Basis der gefundenen Prozeduren wird folgende Reinigung der Glaszelle der elektrochemischen Messung vorgeschaltet. Die Glaszelle wird mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung gefüllt. Anschließend darf die Lösung für ca. 12 h ruhen. Nach einer gründlichen Reinigung mit Reinstwasser wird die Glaszelle mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bevor sie für 2 h mit heißem Wasser gekocht wird.

In einer ersten Messreihe werden potentiostatische Messungen durchgeführt. Dazu werden Chronoamperogramme einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei einem Potential von 0,7 V vs. RHE über einen Zeitraum von 1 h aufgenommen (Abb. 5.6). Das Potential wird so gewählt, dass es im Potentialbereich der MOR liegt und somit direkte Informationen über den Einfluss der Glasionen auf die MOR bietet. Die CA-Messungen werden sowohl in der PTFE-Zelle als auch in der Glaszelle, vorbehandelt und unbehandelt, durchgeführt, um zusätzlich den Effekt der Vorbehandlung zu untersuchen. Der Startwert der Stromdichte für die Messung in der Glaszelle liegt mit $0,58 \text{ mA cm}^{-2}$ deutlich unter den $0,93 \text{ mA cm}^{-2}$, die in

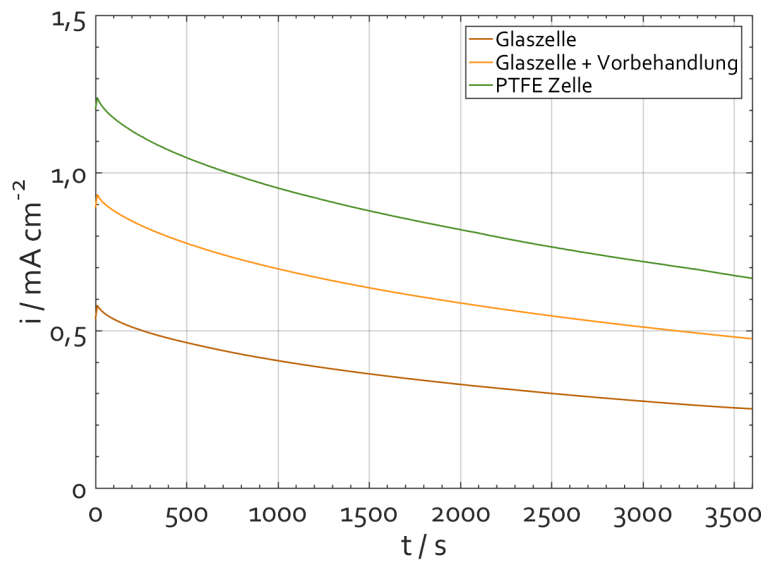


Abbildung 5.6. Strom-Zeit Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung in verschiedenen Zelltypen: Glaszelle, Glaszelle mit Vorbehandlung und PTFE-Zelle. Pt/C-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0 \text{ rpm}$.

der vorbehandelten Glaszelle erreicht werden. Die PTFE-Zelle erzielt den höchsten Wert für die Anfangsstromdichte. Sie liegt mit $1,24 \text{ mA cm}^{-2}$ um einen Faktor 1,3 höher als der Wert der vorbehandelten Glaszelle und ist mehr als doppelt so hoch wie das Ergebnis der unbehandelten Glaszelle.

Mit der Zeit nimmt die Stromdichte der alkalischen MOR unter potentiostatischen Bedingungen ab. Dies gilt für jede der drei untersuchten Messzellen. Sie unterscheiden sich jedoch in der Stärke der Abnahme. Absolut betrachtet ist die Reduzierung der Stromdichte bei der PTFE-Zelle am Größten. Relativ gesehen ergibt sich dahingegen ein anderes Verhalten. Die Stromdichte fällt in der PTFE-Zelle innerhalb der Messzeit von 3600 s um 46,0 % vom Anfangswert auf $0,67 \text{ mA cm}^{-2}$. Für die unbehandelte und vorbehandelte Glaszelle ergibt sich ein prozentualer Verlust von 56,9 % ($0,25 \text{ mA cm}^{-2}$) bzw. 49,5 % ($0,47 \text{ mA cm}^{-2}$).

Die hauptsächliche Einflussnahme der Ionen auf die Effektivität des Katalysators liegt somit, aufgrund der stark voneinander abweichenden Startwerten der Stromdichte, vor Beginn der Messung. Die Ionen werden schon direkt durch den Kontakt mit dem alkalischen Elektrolyten ausgetragen und blockieren aktive Katalysatorplätze. Im Verlauf der Messzeit tritt weiterhin Glaskorrosion auf, der Effekt verringert sich jedoch mit der Zeit. Der Vergleich der unbehandelten mit der vorbehandelten Glaszelle zeigt, dass durch die Reinigungsmaßnahmen Verbesserungen erzielt werden. Nichtsdestotrotz treten auch bei der vorbehandelten Glaszelle Ionen aus dem Material in die Lösung aus und beeinflussen die Messung.

Neben der Aufnahme von CA-Kurven werden auch CV-Kurven einer 0,5 M KOH

Tabelle 5.1. Relative MOR-Aktivität eines Pt/C Katalysators in einer Glas- und PTFE-Zelle.

	CV Zyklennummer			
	Startwert	10.	100.	1000.
Glaszelle	100 %	104,0 %	74,5 %	0,1 %
PTFE-Zelle	100 %	104,3 %	75,3 %	0,1 %

+ 0,5 M MeOH-Lösung aufgenommen, um den Einfluss der Glaskorrosion auf dynamische Messungen der MOR zu untersuchen. MAYRHOFER *et al.* beschreiben die Auswirkungen der Glaskorrosion auf die HOR und die ORR als vollständig reversibel unter dynamischen Bedingungen. Insgesamt werden jeweils in der Glas- und PTFE-Zelle 1000 Zyklen mit einer Scan-Rate von 100 mV s^{-1} an einer Pt/C Elektrode aufgezeichnet. Tabelle 5.1 führt die relative Katalysatoraktivität bei verschiedenen Zyklennummern auf. Die Aktivität nimmt bei beiden Messzellen im gleichen Maße über die 1000 Zyklen ab. Auf der Grundlage, dass sich die beiden Systeme nur hinsichtlich des Zellmaterials unterscheiden, kann die Annahme getroffen werden, dass die Verringerung der Aktivität nicht durch das Zellmaterial, sondern durch Degradation des Pt/C-Katalysators, bedingt ist. Es wird die Annahme getroffen, dass die dynamischen Bedingungen nicht das Austreten der Ionen verhindern, aber zumindest die Blockierung des Katalysators durch die Ionen reduziert. Die von MAYRHOFER *et al.* gefundene Reversibilität kann durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden.

Auf Basis der Ergebnisse der elektrochemischen Messungen sollte möglichst auf die Verwendung von glashaltigen Komponenten bei Untersuchungen unter alkalischen Bedingungen verzichtet werden. Auch bei dynamischen Messungen befinden sich die Ionen in der Lösung und können Einflüsse zeigen, die bislang noch unbekannt sind. Ist der Verzicht auf Glaskomponenten nicht möglich, ist eine gründliche Vorbehandlung der Glasbestandteile des Setups unerlässlich.

5.3. Bestandteile des Elektrolyten

Der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt besteht aus einer wässrigen Lösung, die eine definierte Menge an dissoziierten Kationen und Anionen enthält. Je nach Art des gelösten Stoffs ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften. Deren Auswirkungen auf die elektrochemische Reaktion wird im Folgenden diskutiert. Neben der wässrigen Lösung zählt auch die eingesetzte Ionomerlösung zum Elektrolyten. Die Ionomerlösung wird dem porösen Katalysator beigemischt, um eine Haftung zwischen den Partikeln und der Elektrodenoberfläche herzustellen und gleichzeitig den ionischen Kontakt zu gewährleisten.

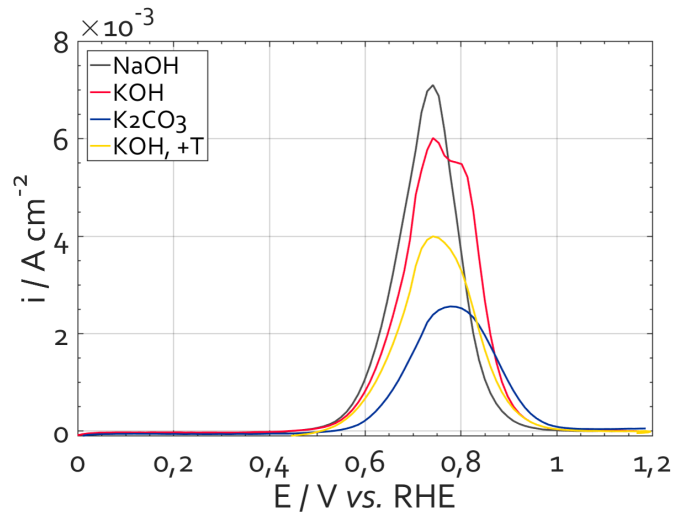


Abbildung 5.7. Cyclovoltammogramme von 0,5 M methanolhaltiger Lösungen mit variablen Elektrolyten: 0,5 M NaOH, 0,5 M KOH oder 0,5 M K_2CO_3 . Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 400 \text{ rpm}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

5.3.1. Einfluss des Kations

Von den sauren Elektrolyten ist bekannt, dass sie sich in Abhängigkeit vom Anion stark hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens unterscheiden. Daher soll auch getestet werden, in wie weit das Kation des alkalischen Elektrolyten einen Einfluss auf die MOR ausübt. Zu diesem Zweck werden CV-Kurven aufgenommen, welche sich im Elektrolyten unterscheiden. In der Literatur werden meist KOH oder NaOH als alkalischer Elektrolyt verwendet, daher werden diese beiden für die folgende Untersuchung ausgewählt. Die Ergebnisse der CV-Messungen (Hinlauf) mit je einer Lösung bestehend aus 0,5 M Elektrolyt und 0,5 M MeOH ist in Abbildung 5.7 zu finden. Beide CV-Kurven weisen einen Oxidationspeak auf. Bei ca. 0,5 V vs. RHE beginnt bei beiden Messungen der Onset für den Hinlaufpeak. Das Maximum liegt für beide Kurven bei 0,74 V, sie unterscheiden sich dabei lediglich in der Höhe der maximal erreichten Stromdichte, welche beim natriumbasierten Elektrolyten höher liegt. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Kurven zeigt sich im Anschluss an das Peakmaximum. Zuerst fallen beide Kurven ab, jedoch weist der Peak des KOH-Elektrolyten eine Schulter bei 0,79 V vs. RHE auf.

Neben den verringerten Stromdichten fällt vor allem die Schulter bei dem KOH als gravierender Unterschied auf. Dass die Schulter aus der Diversität der Kationen resultiert ist unwahrscheinlich. Die Kationen können gleichfalls wie die anderen Spezies auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und auf diese Art einen Einfluss auf die stattfindenden Reaktionen ausüben. Dass sie jedoch eine neue elektrochemische Reaktion initiieren, ist nicht anzunehmen. Im sauren Medium ist der Unterschied zwischen der Verwendung von Schwefelsäure und Perchlorsäure intensiv untersucht worden, auch hinsichtlich ihres Einflusses auf die MOR [131].

Dabei zeigte sich, dass die Elektrolytanionen die Rate der MOR beeinflussen, also unterschiedlich stark mit der Katalysatoroberfläche agieren. Sie zeigen jedoch keine Auswirkung auf die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen. Diese Untersuchungen stützen die Tauglichkeit der Annahme, dass die vorhandenen Kationen (K^+) nicht der Auslöser für das Auftreten der Schulter im KOH-Elektrolyten sind.

Von KOH ist bekannt, dass es aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid adsorbieren kann [132]. Das CO_2 kann mit den vorliegenden OH^- -Ionen zu Carbonat reagieren (Gl. 2.2). Die durchgeführten CV-Messungen werden dementsprechend mit einem carbonathaltigen Elektrolyten wiederholt. Um Effekte resultierend vom Kation auszuschließen wird Kaliumcarbonat verwendet. Der Hinlauf der CV-Kurve aus einer Messung mit einer 0,5 M K_2CO_3 + 0,5 M MeOH-Lösung ist ebenfalls in Abbildung 5.7 dargestellt. Der Onset der Kurve mit dem carbonathaltigen Elektrolyten ist im Vergleich zu den beiden Hydroxidelektrolyten zu höheren Potentialen verschoben. Sowohl der Hinlauf- als auch der Rücklaufpeak sind ebenfalls zu positiveren Potentialen verschoben. Das Peakpotential im Hinlauf liegt mit 0,79 V vs. RHE an der exakten Position wie auch die Schulter im KOH-Elektrolyten. Diese Übereinstimmung deutet daraufhin, dass die Schulter aufgrund von Carbonat entsteht.

Um völlig auszuschließen, dass die Schulter durch die unterschiedlichen Kationen ausgelöst wird, wird eine weitere CV-Messung durchgeführt. Für diese wird wieder der KOH-Elektrolyt verwendet, jedoch vor der Nutzung ausgekocht. Durch diese Vorbehandlung wird das vorhandene CO_2 aus der Lösung vertrieben und dementsprechend auch die Menge an Carbonat reduziert (Abb. 5.7). Die Schulter verschwindet fast komplett durch das Auskochen der KOH-Lösung. Die Erwärmung der KOH-Lösung vor dem Gebrauch als Elektrolyt vermindert somit die Carbonatproblematik und belegt, dass die vorhandenen Kationen keinen Einfluss auf den Reaktionsweg haben. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass durch das Auskochen die Konzentration des Elektrolyten verändert wird. Die CV-Kurven zeigen eindeutig, dass neben der Reduzierung des Anteils der Schulter auch die Stromdichte herabgesetzt wird. Aufgrund dieser Ergebnisse wird für die Kinetikstudien hauptsächlich NaOH als Elektrolyt verwendet, da dieser keine carbonatbasierten Effekte auf die elektrochemischen Messungen zeigt.

5.3.2. Einfluss des Anions

In einer alkalischen Brennstoffzelle zählt entstehendes Carbonat zu einer der anspruchsvollsten Herausforderungen, da es unter anderem mit den Kationen des flüssigen Elektrolyten als unlösliches Salz auskristallisieren kann. Mit Hilfe einer festen Membranen als Elektrolyt kann dies zwar umgangen werden, in dem das Kation immobilisiert wird und dementsprechend nicht mehr mit dem Carbonatanion ausfallen kann. Jedoch führt die Bildung von Carbonat neben dem Ausfällen und

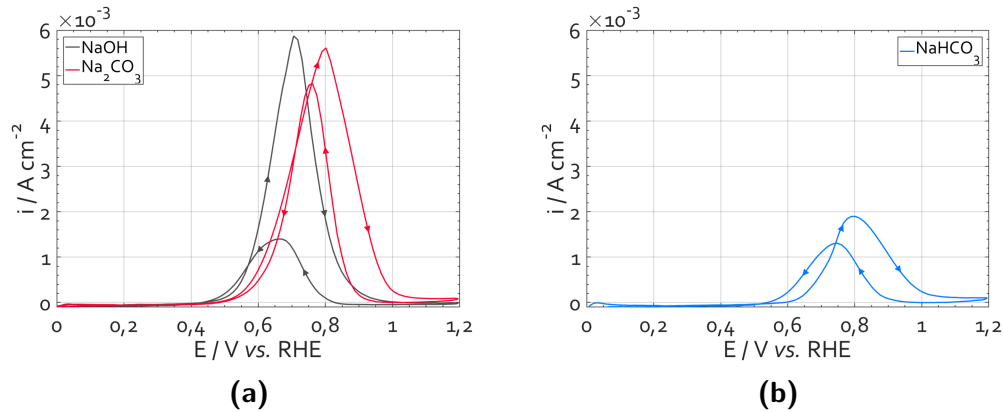


Abbildung 5.8. Cyclovoltammogramme von 0,5 M methanolbasierten Lösungen mit unterschiedlichen natriumbasierten Elektrolyten: (a) 0,5 M NaOH bzw. 0,5 M Na_2CO_3 (b) 0,5 M NaHCO_3 . Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0 \text{ rpm}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

einer dadurch bedingten Blockierung von Poren oder freien Katalysatorplätzen, auch zu einem erhöhten Verbrauch an Hydroxidionen und infolgedessen zu einer Reduzierung des pH-Wertes.

Bei der Verwendung von Methanol als Brennstoff kann das Methanol theoretisch unter der Abgabe von 6 Elektronen und dem Verbrauch von 6 Hydroxidionen vollständig oxidiert werden, wobei Kohlenstoffdioxid entsteht. Im alkalischen Elektrolyten reagiert das gebildete CO_2 direkt mit zwei weiteren OH^- -Ionen zu Carbonat. Aufgrund dieser Produktbildungsreaktion verhindert der Einsatz von CO_2 -freien Gasen im System der alkalischen MOR nicht das Auftreten von Carbonaten. Daher wird im folgenden Abschnitt der Effekt von carbonathaltigen Elektrolyten auf die alkalische Methanolveroxydation untersucht. Es werden zwei verschiedene Elektrolyte, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt und ihr elektrochemisches Verhalten unter potentiodynamischen und -statischen Bedingungen mit dem Verhalten eines natriumhydroxidbasierten Elektrolyten verglichen.

Abbildung 5.8a zeigt die Ergebnisse der cyclischen Voltammetrie einer 0,5 M alkalischen Methanollösung, die NaOH bzw. Na_2CO_3 als Elektrolyt enthält. Die Konzentration des Elektrolyten beträgt jeweils 0,5 M, dies entspricht einem pH-Wert von 13,7 bei NaOH bzw. 11,4 bei Na_2CO_3 . Vom grundlegenden Verlauf ähneln sich die beiden CV-Kurven, sowohl im Hin- wie auch im Rücklauf zeigen beide einen Oxidationspeak. Der Onset des Peaks im Hinlauf beginnt für beide Elektrolyte etwa beim gleichen Potential (0,5 V vs. RHE), für den carbonathaltigen Elektrolyten liegt er bei etwas positiveren Potentialen. Der Anstieg der CV-Kurve der NaOH-Lösung ist etwas steiler, so dass das Peakmaximum bei einem etwas geringeren Potential (0,7 V vs. RHE) erreicht wird als bei der Na_2CO_3 -Lösung (0,8 V vs. RHE). Die Peakmaxima in Abbildung 5.8a liegen von der Stromhöhe dicht beieinander, mit dem NaOH-Elektrolyten werden $5,87 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ erreicht,

$5,61 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ sind es beim Na_2CO_3 -Elektrolyten. Der Abfall beider Kurven verläuft mit einer ähnlichen Steigung, ist jedoch für die carbonathaltige Lösung zu höheren Potentialen versetzt.

Im Rücklauf unterscheiden sich die beiden Oxidationspeaks stärker voneinander. Der Onset liegt bei der Na_2CO_3 -Lösung bei einem positiveren Potential (0,9 V vs. RHE) als bei der NaOH-Lösung (0,8 V vs. RHE). Die erreichten Peakströme zeigen ebenfalls eine deutliche Differenz auf. Mit dem Na_2CO_3 -Elektrolyten werden $4,83 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ erreicht, dies entspricht einem i_h/i_r Verhältnis (Kap. 3.1.3) von 1,16, wohingegen das Strommaximum im NaOH-Elektrolyten bei $1,39 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ ($i_h/i_r = 4,2$) liegt.

Diese Messung zeigt, dass im gewählten Potentialbereich beide Elektrolyte im Hinlauf eine ähnliche Stromdichte liefern können, die NaOH-Lösung jedoch den Vorteil hat dies schon bei geringeren Potentialen zu tun. Dies bedeutet, dass die Reaktion im NaOH-Elektrolyten unter potentiodynamischen Bedingungen eine geringere Überspannung benötigt als im carbonathaltigen Elektrolyten. Die gefundenen Ergebnisse stehen teilweise im Widerspruch zu Literaturquellen, die das Thema eines carbonathaltigen Elektrolyten für die alkalische Methanoloxidation behandeln. So beschreiben TRIPKOVIC *et al.*, dass sich der Verlauf der CV-Kurven von methanolhaltigen NaOH- und Na_2CO_3 -Lösungen ähnelt, jedoch der resultierende Strom für die NaOH-Lösung doppelt so hoch ist wie bei Verwendung des Na_2CO_3 -Elektrolyten [56]. Ähnliche Ergebnisse hinsichtlich einer besseren Aktivität in carbonatfreier Lösung liefern VEGA *et al.* sowie YU *et al.* [69, 133]. Jedoch finden sich auch Quellen, welche ebenfalls von einer Aktivität berichten, die im carbonathaltigen Elektrolyten vergleichbar oder sogar höher ist [61]. MORALLON *et al.* liefern mit ihren Untersuchungen eine mögliche Ursache für dieses voneinander abweichende Verhalten der Lösungen [61]. Sie untersuchten verschiedene Elektrolyte an unterschiedlichen Platinkristallflächen und konnten so zeigen, dass die Aktivität stark von der jeweiligen Fläche abhängt.

Der Einsatz von Hydrogencarbonat wird dahingegen in der Literatur ausschließlich mit einer schwächeren Aktivität hinsichtlich der Methanoloxidation charakterisiert [61, 69, 133]. Dies passt auch mit den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen überein, das zugehörige CV der Methanollösung mit NaHCO_3 als Elektrolyt (0,5 M, pH = 7,8) ist in Abbildung 5.8b zu finden. Im Vergleich zu der NaOH-Lösung werden im Hinlauf deutlich geringere Stromdichten erreicht. Neben dem Peakmaximum ist auch der Onset der elektrochemischen Reaktion zu positiven Potentialen verschoben, so dass auch hier für den Ablauf einer Reaktion eine höhere Überspannung aufgebracht werden muss. Der Oxidationspeak im Rücklauf verhält sich abgesehen von der Potentiallage hinsichtlich der Stromdichte ähnlich zu dem NaOH-Elektrolyten. Anhand der dynamischen Messung lässt sich somit feststellen, dass ein negativer Effekt vor allem durch Hydrogencarbonate ausgelöst wird.

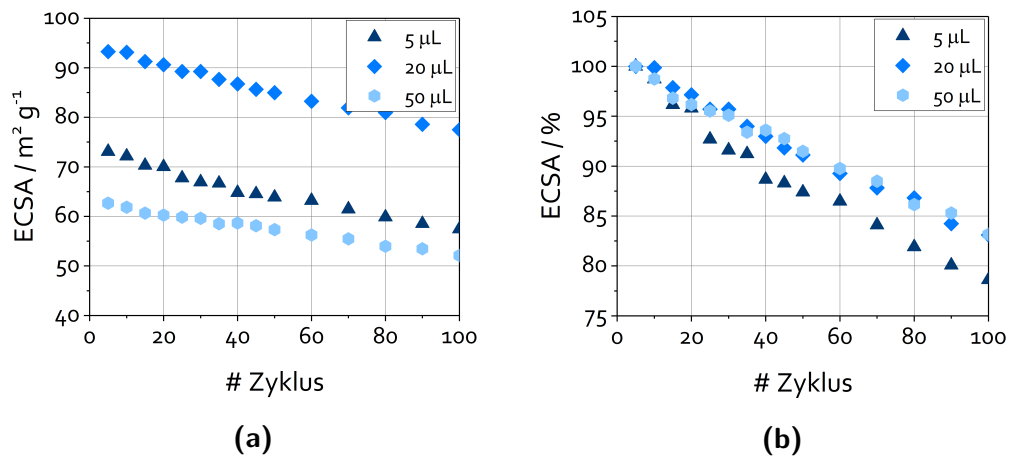


Abbildung 5.9. Auftragung der a) absoluten und b) prozentualen ECSA-Werte einer alkalischen 1 M NaOH-Lösung gegen die Zyklenzahl mit Variation der Ionomermenge in der Katalysatortinte. Pt/C-RDE, $T = 293 \text{ K}$.

Ein weiterer interessanter Unterschied der drei Elektrolyten ergibt sich bei der Betrachtung der Stromdichten des Rücklaufpeaks. In der Na_2CO_3 -Lösung werden deutlich höhere Stromdichten erreicht als in den anderen beiden Lösungen, die hingegen einen vergleichbaren Wert aufweisen. Durch die unterschiedlichen pH-Werte können bei Verwendung des NaOH-Elektrolyten vermehrt Platinoxid-Spezies gebildet werden als bei den beiden carbonatbasierten Elektrolyten, weshalb deren Differenz zwischen Hin- und Rücklaufpeak deutlich vermindert ist [134].

5.3.3. Einfluss der Ionomerschichtdicke

Bei Verwendung eines Katalysators basierend auf einem pulverförmigen Feststoff wird dieser häufig in Form einer Tinte auf die Elektrodenoberfläche aufgetragen. Eine weitere Subkomponente der Tinte ist eine Ionomerlösung, welche den ionischen Kontakt innerhalb des Katalysators herstellt. Die Entwicklung einer optimalen Katalysatorschicht beinhaltet die gleichmäßige Verteilung der Katalysatorpartikel. Die daraus resultierende erhöhte Kontaktfläche maximiert die Dreiphasengrenzfläche. Eine Möglichkeit zur Optimierung bietet dafür die Ionomerlösung. Die dabei gebildete Schichtdicke und Bedeckung sind direkt mit der Leistungsfähigkeit des Katalysators verknüpft. Geringe Ionomermengen führen zu einer ungenügenden Nutzbarkeit der Katalysatorpartikel [135]. Bei einem zu geringen Ionomer/Metallpartikel-Verhältnis kommt es zu einer Agglomeration der Platinpartikel [136]. Die Ionomerschicht beeinflusst auch den Massentransport der Spezies. Eine dünne Schicht begünstigt z.B. den Massentransport [135, 137]. Zur Ermittlung der optimalen Ionomermenge, die diese beiden konträren Wirkungen positiv nutzt, werden verschiedene Volumina an Ionomerlösung der Katalysatortinte beigemischt.

Es werden Katalysatortinten auf Pt/C-Basis mit drei verschiedenen Mengen des AS-4 Ionomers im alkalischen Elektrolyten dynamisch untersucht. Analog der vorherigen Messungen wird die jeweilige ECSA für unterschiedliche Zyklen berechnet. Die erhaltenen Werte sind graphisch in Abbildung 5.9a veranschaulicht. Eine Erhöhung der Ionomermenge von 5 μL auf 20 μL geht mit einer Steigung der aktiven Oberfläche einher. Mehr Partikel stehen mit dem Ionomer in Kontakt, die Dreiphasengrenzfläche, an welcher die Reaktion ablaufen kann, wird erhöht. Wird die Menge der Ionomerlösung weiter auf 50 μL erhöht, so ist erkennbar, dass die ECSA-Werte niedriger liegen als bei der Verwendung von 5 μL . Die hohe Schichtdicke verringert den Massentransport der Spezies, in diesem Fall Protonen und Hydroxidionen, zu der aktiven Oberfläche und vermindert so die Zugänglichkeit der Reaktionskomponenten zu den Katalysatorpartikeln. Der Massentransport beschreibt die Bewegung von Teilchen und ist im vorliegenden System unter anderem auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen. Somit ist der Diffusionskoeffizient ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung der optimalen Ionomerschichtdicke. Dieser ist für OH^- -Ionen ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) knapp viermal so hoch wie für Methanol ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), so dass das Optimum an Ionomer für die MOR vermutlich bei etwas geringeren Werten zu finden ist [138, 139].

Das Ionomer dient ebenfalls zur Haftung der Katalysatorpartikel auf der Elektrodenoberfläche. Daher ergibt sich die Hypothese, dass die Ionomermenge auch einen Einfluss auf die Katalysatorstabilität zeigt. Eine Auftragung der prozentualen Veränderung der ECSA über die Zeit zeigt, dass der Abfall bei der Verwendung von 5 μL am größten ist (Abb. 5.9b). Zwischen der Verwendung von 20 oder 50 μL besteht kaum ein Unterschied. Die Erhöhung der Ionomermenge führt somit zu einer Verbesserung der Katalysatorstabilität bis zu einem Grenzwert $< 50 \mu\text{L}$ Ionomer in der Katalysatortinte.

5.4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel zeigen die Wichtigkeit des Verständnisses aller ablaufender Prozesse im Messsystem. Gerade bei elektrochemischen Kinetikuntersuchungen ist es von hoher Notwendigkeit, dass die Resultate durch die zu untersuchenden Reaktionen ohne Nebeneinflüsse zu Stande kommen. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit, wenn möglich, auf den Gebrauch von Glaskomponenten verzichtet, da sich im Alkalischen Ionen aus dem Glas lösen und die potentiostatischen Messungen beeinflussen können. Ist dies nicht realisierbar, so werden die Glasgeräte zumindest ausführlich gesäubert und vorbehandelt. Der poröse Pt/C-Katalysator wird durch eine polykristalline Platinelektrode als Katalysator ersetzt, da die kommerziellen Pt/C-Katalysatoren zum aktuellen Zeitpunkt durch starke Degradationserscheinungen keine konstante Katalysatoraktivität aufweisen. Auch die Erhöhung der Ionomermenge schafft dabei nur bedingt Abhilfe. Der Einfluss

des Elektrolytkations kann vernachlässigt werden, da bei den durchgeführten Untersuchungen kein Effekt des Kations auf den Reaktionsmechanismus beobachtet werden konnte. Allerdings ist NaOH gegenüber KOH zu bevorzugen, da dieses an der Luft stabiler ist. Dadurch bilden sich nicht schon im Vorfeld der Messung Carbonate im Elektrolyten. Die Untersuchung des Elektrolytanions zeigt hingegen einen deutlichen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse bzw. die Aktivität. Besonders die Entstehung von Hydrogencarbonaten muss für eine gute Aktivität und geringe Überspannung der Reaktion an einem Platinkatalysator vermieden werden.

6 | Kinetische Untersuchung der alkalischen Methanoxidation

6.1. Einleitung

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus und der Kinetik der alkalischen Methanoxidation (MOR) existieren noch viele Unklarheiten. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse von elektrochemischen und analytischen Messtechniken vorgestellt und miteinander verknüpft, um die Reaktionsschritte und -kinetik der MOR weiter aufzuklären. Die TAFEL-Analyse sowie die Verwendung der LEVICH-KOUTECKY-Gleichung sind im Bereich der Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik etablierte Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Ansätze angewendet und kritisch auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Des weiteren wird die Auswertungen von verschiedenen elektrochemischen Messtechniken unter Variation bestimmter Parameter diskutiert. Auch hierbei liegt der Fokus auf der Feststellung von kinetischen Parametern und auf der fortführenden Analyse des Reaktionsmechanismus. Abschließend werden zwei Methoden zur analytischen Identifizierung der Intermediate bzw. Produkte vorgestellt und die Ergebnisse präsentiert.

6.2. Klassische Analyseansätze zur Aufklärung der Elektrodenkinetik

6.2.1. Tafel-Analyse zur Beschreibung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

Eine häufig eingesetzte und verhältnismäßig einfache Methode um den geschwindigkeitslimitierenden Schritt abzuschätzen, ist die Verwendung der TAFEL-Gleichung (Gl. 6.1), die für große Überpotentiale aus der BUTLER-VOLMER-Gleichung (Gl. 6.2) abgeleitet werden kann.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (6.1)$$

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (6.2)$$

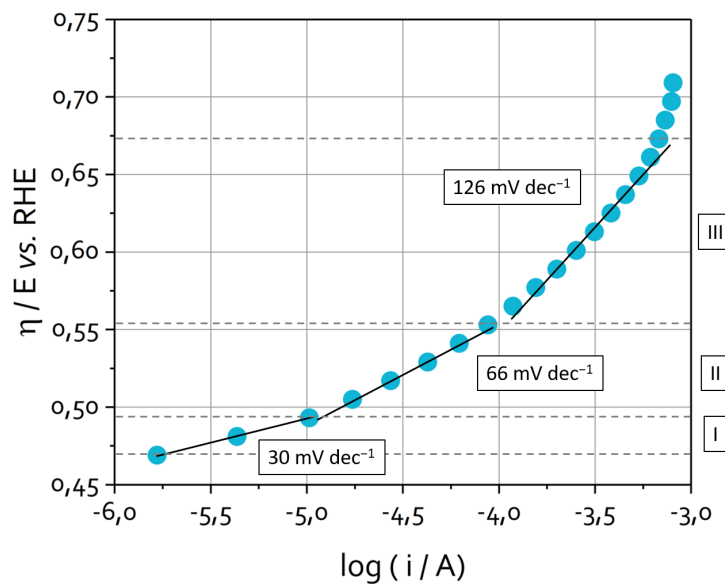


Tabelle 6.1. Übersicht von Reaktionsmechanismen und ihren zugehörigen TAFEL-Steigungen nach [144]. E = Elektrochemische Reaktion, C = Chemische Reaktion, - = geschwindigkeitslimitierender Schritt (rds), O = Oxidationsmittel, R = Reduktionsmittel, I = Intermediat.

Mechanismus	Reaktionen	TAFEL-Steigung
\bar{E}	$O + e^- \rightarrow R$ (rds)	120 mV dec^{-1}
$C\bar{E}$	$O \rightleftharpoons I$	120 mV dec^{-1}
	$I + e^- \rightarrow R$ (rds)	
$\bar{E}C$	$O + e^- \rightarrow I$ (rds)	120 mV dec^{-1}
	$I \rightleftharpoons R$	
$E\bar{C}$	$O + e^- \rightleftharpoons I$	60 mV dec^{-1}
	$I \rightarrow R$ (rds)	
$EE\bar{C}$	$O + e^- \rightleftharpoons I$	30 mV dec^{-1}
	$I + e^- \rightleftharpoons I'$	
	$I' \rightarrow R$ (rds)	

ergeben [69, 141, 142]. Häufig werden aus den Kurven gerade Teilabschnitte extrahiert und deren Steigung hinsichtlich des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes untersucht. Der Grund dafür ist, dass sich bei komplexen Reaktionsmechanismen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt häufig in Abhängigkeit der Stromdichte und des Potentials ändert. Auch für die vorliegende TAFEL-Auftragung zur MOR (Abb. 6.1) wird beobachtet, dass sich die Kurve in lineare Abschnitte unterteilen lässt.

In Bezug auf die alkalische Methanoxidation können drei verschiedene Bereiche definiert werden. Bei geringen Potentialen, zwischen 0,47 V vs. RHE und 0,49 V vs. RHE, ergibt sich eine Steigung von ca. 30 mV dec^{-1} . Im Potentialbereich zwischen 0,49 V vs. RHE und 0,55 V vs. RHE steigt die Steigung auf 66 mV dec^{-1} . Eine weitere Erhöhung des Potentials bis zu 0,67 V vs. RHE resultiert in einer Geraden mit einem Steigungswert von 126 mV dec^{-1} . In der Literatur finden sich unterschiedliche Referenzwerte, welche stark von den verwendeten Materialien sowie eingestellten Parametern abhängen. Für die meisten Systeme ergeben sich Werte um 60 mV dec^{-1} oder 120 mV dec^{-1} [54, 60, 143]. FLETCHER hat basierend auf theoretischen Berechnungen von möglichen Reaktionsmechanismen die zugehörige TAFEL-Steigung bestimmt [144]. Eine Auswahl seiner Arbeit ist in Tabelle 6.1 zu finden. Es ist zu beachten, dass unterschiedliche Mechanismen die selbe TAFEL-Steigung aufweisen können, so dass eine eindeutige Identifizierung nicht immer möglich ist. Der Vergleich der Werte mit möglichen Reaktionsabfolgen kann jedoch wichtige Hinweise auf die stattfindenden Schritte geben.

Eine TAFEL-Steigung von 30 mV dec^{-1} beschreibt oftmals einen chemischen Schritt, der geschwindigkeitslimitierend wirkt. Im Bereich der Wasserstoffadsorp-

tion bzw. -desorption wird dieser Wert dem TAFEL-Mechanismus zugeordnet [145, 146]. Dabei reagieren adsorbierte Wasserstoffatome zu Wasserstoff ($2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$) oder es erfolgt die dissoziative Adsorption von Wasserstoff ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{ad}}$). Im vorliegenden Potentialbereich besitzt die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption keine entscheidende Bedeutung. Eventuell führt die dissoziative Methanoladsorption ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$) analog der Wasserstoffadsorption zu einem vergleichbaren TAFEL-Anstieg und wäre dementsprechend in diesem Potentialbereich der limitierende Schritt. TAPAN *et al.* schlagen für diesen Potentialbereich ebenso die Adsorption von Methanol oder Wasser als limitierenden Faktor vor [147].

Die TAFEL-Steigung 60 mV dec^{-1} kennzeichnet ebenfalls einen chemischen Reaktionsschritt als geschwindigkeitslimitierend, welcher einem schnellen Ein-Elektronentransferschritt folgt. DE FARIA *et al.* verknüpfen die TAFEL-Steigung von 60 mV dec^{-1} bei der Untersuchung der Sauerstoffentwicklung an einem rutheniumhaltigen Mischkatalysator mit einem chemischen Schritt, welcher auf der Oberfläche adsorbierte OH-Spezies involviert [148]. LAI *et al.* ordneten bei ihrer Studie der CO-Oxidation auf Platin in einem sauren Elektrolyten der Steigung von $70\text{--}80 \text{ mV dec}^{-1}$ ebenfalls die Präsenz eines langsamen chemischen Reaktionsschrittes zu ($\text{OH}_{\text{ad}} + \text{CO}_{\text{ad}} \rightarrow \text{COOH}_{\text{ad}}$) [149]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch TRIPKOVIC *et al.* bei der Untersuchung der alkalischen MOR ($\text{OH}_{\text{ad}} + \text{HCO}_{\text{ad}} \rightarrow \text{HCOOH}_{\text{ad}}$) an einzelnen Platinkristallflächen [56]. Der limitierende Prozess in diesem Potentialbereich wäre somit ein Reaktionsschritt, bei dem adsorbierte Hydroxidionen teilnehmen und mit einer Komponente reagieren. Diese Komponente wirkt als eine Art Katalysatorgift, da ihre Weiteroxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Der Wert 120 mV dec^{-1} als TAFEL-Steigung definiert den ersten stattfindenden Ein-Elektronentransferschritt als limitierend [150, 151]. Im Anschluss oder vor der elektrochemischen Reaktion sind chemische Reaktionen möglich, welche die TAFEL-Steigung nicht beeinflussen solange sie schneller ablaufen als der elektrochemische Reaktionsschritt. Die TAFEL-Steigung von 120 mV dec^{-1} ist im vorliegenden Fall ein Hinweis für die simple Reaktion der Adsorption der Hydroxidionen auf der Katalysatoroberfläche ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}_{\text{ad}} + \text{e}^-$), welche somit in diesem Potentialbereich den geschwindigkeitslimitierenden Schritt repräsentiert.

Die Änderung der Elektrolytkonzentration ändert die TAFEL-Steigungen nur marginal (Anhang E.1). Die drei Bereiche lassen sich weiterhin den Steigungen 30 mV dec^{-1} , 60 mV dec^{-1} und 120 mV dec^{-1} zuordnen. Der grundlegende Mechanismus in den einzelnen Regionen ändert sich somit nicht mit der Konzentration. Nur bei der geringen OH^- -Konzentration von $0,1 \text{ M}$ zeigt sich in den Bereichen II und III eine gewisse Tendenz zu einer höheren TAFEL-Steigung. Es ist somit möglich, dass hierbei sowohl der Mechanismus und der zugehörige geschwindigkeitsbestimmende Schritt von den anderen Systemen leicht abweicht.

Neben der Betrachtung der TAFEL-Steigung an sich kann aus dieser der Faktor

Tabelle 6.2. Aus den TAFEL-Steigungen berechnete Werte für αn .

Lösung	αn		
	I	II	III
0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH	1,97	0,98	0,47
0,25 M NaOH + 0,5 M MeOH	1,91	0,91	0,46
0,1 M NaOH + 0,5 M MeOH	1,91	0,74	0,31
0,5 M NaOH + 0,25 M MeOH	2,02	1,00	0,51
0,5 M NaOH + 0,1 M MeOH	2,03	0,97	0,47

αn berechnet werden. Die Werte für Messungen mit unterschiedlichen Eduktkonzentrationen finden sich in Tabelle 6.2. Der Faktor ist stark von dem gewählten Potentialbereich abhängig und nimmt mit höheren Potentialen ab. In allen Potentialbereichen zeigen die Werte durch die Konzentrationsvariation keine gravierenden Unterschiede, mit Ausnahme der geringen Hydroxidionenkonzentration (0,1 M), welche auch bei der Betrachtung der TAFEL-Steigung leichte Abweichungen aufzeigt. BEDEN *et al.* beschreiben, dass der Wert für αn im Bereich von 0,5 - 1 liegt [63]. Dieses Ergebnis stimmt mit den Werten der Bereiche II und III gut überein.

Wie eingangs bereits erwähnt ist die TAFEL-Analyse der Methanoxidação umstritten. Die stark vereinfachte Grundlage der Analyse kann zu einer ungenauen Beschreibung des vorliegenden Systems führen. Die deformierte Kurve impliziert das Vorhandensein weiterer Effekte, daher gibt es einige Aspekte zu berücksichtigen. Der Gültigkeitsbereich der TAFEL-Gleichung bezieht sich auf eine reine Durchtrittsüberspannung. Die Präsenz einer Diffusionsüberspannung führt zu einem abweichenden Verhalten [152, 153]. Eine Limitierung durch Diffusion ergibt einen potentialunabhängigen Strom. In der vorliegenden TAFEL-Abbildung der alkalischen Methanoxidação könnte der an Bereich III anschließende Abschnitt auf eine Diffusionsüberspannung hindeuten. Ebenfalls wird der Einfluss von adsorbierten Spezies auf die elektrokinetischen Eigenschaften des Systems, der sogenannte FRUMKIN-Effekt, nicht berücksichtigt. Insgesamt lässt sich daher schließen, dass die Ergebnisse der TAFEL-Analyse der alkalischen Methanoxidação andere Ergebnisse stützen können, eine allein stehende Gültigkeit allerdings nicht vollständig gegeben ist.

6.2.2. Die Levich-Koutecky-Gleichung zur Ermittlung der kinetischen Aktivität und des Massentransportes

Der Einsatz einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) führt den Parameter der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode ein. Durch diese erzwungene Konvek-

tion kann die Geschwindigkeit der Reaktanden zur Elektrode direkt gesteuert und beeinflusst werden. Daher ist diese Methode hauptsächlich für den diffusionskontrollierten Bereich einer Stromdichte-Spannungs-Kurve relevant.

Für RDE-Messungen ergibt sich aus der NERNST'schen Diffusionsschicht unter Berücksichtigung des 1.FICK'schen Gesetzes die sogenannte LEVICH-Gleichung, die den Strom im diffusionslimitierten Bereich definiert.

$$i = 0,62 z F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0 = B_L \omega^{1/2} \quad (6.3)$$

Der Strom (i) ist abhängig von der Anzahl der ausgetauschten Elektronen (n), der FARADAY-Konstanten (F), dem Diffusionskoeffizienten (D), der kinematischen Viskosität (ν), der Rotationsgeschwindigkeit (ω) sowie der Ausgangskonzentration der Lösung (c_0).

Die Auftragung des Stroms gegen die Rotation ($\omega^{1/2}$) ergibt einen linearen Zusammenhang (LEVICH-Studie), wobei aus der Steigung je nach Kenntnis der Parameter der Diffusionskoeffizient oder die Anzahl der übertragenen Elektronen berechnet werden kann. Es ist jedoch zu beachten, dass die LEVICH-Gleichungen lediglich für den Grenzstrom Gültigkeit besitzt. Es können Abweichungen der Linearität aufgrund anderer ablaufender Prozesse auftreten. Eine negative Krümmung der theoretischen Geraden steht meist mit einem langsamen Ladungstransfer in Korrelation [154].

Eine alternative Darstellung der Rotationsabhängigkeit des Stroms bietet die LEVICH-KOUTECKY-Studie, bei der die reziproken Werte gegeneinander aufgetragen werden (i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{i_{\text{diff}}} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{B_L \omega^{1/2}} \quad (6.4)$$

Bei dieser Methode kann zusätzlich zu den bisherigen Informationen aus dem extrapolierten Schnittpunkt mit der y-Achse der Anteil des rein kinetisch kontrollierten Stroms erhalten werden. Dieser Punkt ergibt sich dadurch, dass der Schnittpunkt durch eine unendlich schnelle Rotation definiert ist. Der Stofftransport ist demzufolge ebenfalls unendlich schnell und führt dazu, dass innerhalb des Systems die Konzentration an jedem Punkt gleich ist.

Bei der LEVICH-KOUTECKY-Studie können ebenfalls Abweichung von der Theorie auftreten. Liegt der Schnittpunkt der Geraden oberhalb des Ursprungs bedeutet dies, dass eine kinetische Begrenzung vorliegt und die elektrochemische Reaktion nicht durch den Massentransport limitiert wird [155]. Die Aufhebung der Linearität kann unter anderem durch eine steigende Oberflächenbedeckung verursacht werden [154, 155].

Zur Untersuchung der Elektrodenkinetik mittels RDE-Messungen werden CA-Kurven einer alkalischen Methanollösung (0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH) mit und

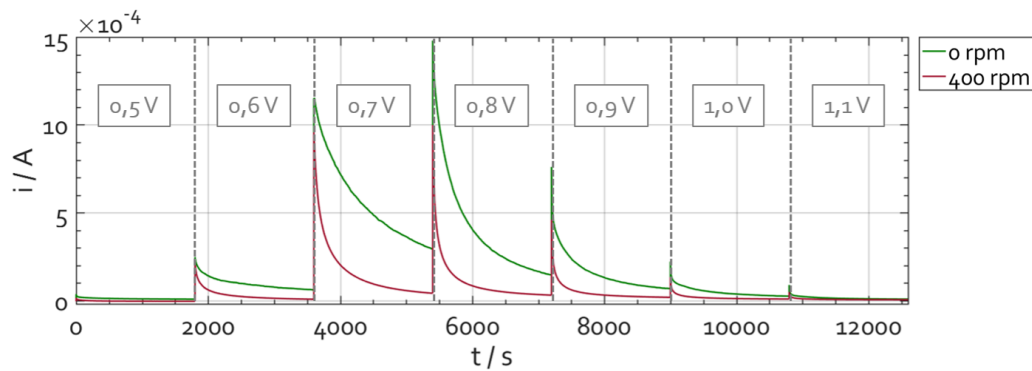


Abbildung 6.2. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung im Potentialbereich 0,5 - 1,1 V vs. RHE für jeweils 1800 s unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit (0 rpm: grün; 400 rpm: rot). Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$.

ohne Rotation miteinander verglichen. Abbildung 6.2 zeigt die gemessenen Strom-Zeit-Kurven für verschiedene Potentiale, wobei eine Rotation von 400 rpm bzw. keine Rotation angelegt wird. Unabhängig von der angelegten Spannung zeigen sich Unterschiede in den Stromwerten. Bei den RDE-Messungen ohne Rotation liegen diese bei allen untersuchten Potentialen über denen der Messungen bei 400 rpm. Laut der LEVICH- und LEVICH-KOUTECKY-Beziehungen wird eine Zunahme des gemessenen Stroms mit Erhöhung der Rotation erwartet. Eine Verringerung des Stroms bei Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit würde in einer negativen Steigung der LEVICH-Gleichung führen. Der Vergleich mit den Parametern der Gleichung zeigt, dass keiner der für die Steigung mitverantwortlichen Parameter einen negativen Wert annehmen kann oder darf. Eine mögliche Erklärung ist, dass zumindest einer der Parameter ebenfalls von der Rotationsgeschwindigkeit abhängt bzw. beeinflusst wird.

Messungen von potentiodynamischen Kurven bei unterschiedlichen Rotationen zeigen den gleichen Zusammenhang zwischen dem Strom und der Rotationsgeschwindigkeit (Abb. 6.3). Die Ströme nehmen kontinuierlich von 100 rpm bis 1600 rpm ab. Ausschließlich zwischen dem Abschalten der Rotation und dem Anlegen einer geringen Rotation von 100 rpm steigt die Stromdichte leicht an. Auch wenn CV-Messungen keinen Gleichgewichtszustand abbilden und daher nicht die Voraussetzungen für die LEVICH- und LEVICH-KOUTECKY-Studien erfüllen, sollte die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit zu einer besseren Bereitstellung der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche führen oder keinen Einfluss auf die Messung haben, wenn keine Diffusionslimitierung vorliegt. Eine Verringerung des Stroms ist jedoch auch bei dieser Methode nicht zu erwarten.

Durch die Veränderung der Rotation wird die NERNST-Diffusionsschicht direkt beeinflusst. Eine Erhöhung der Rotation führt zu einer Reduzierung der Grenzschichtdicke. Unter der Annahme eines theoretischen Diffusionskoeffizienten im

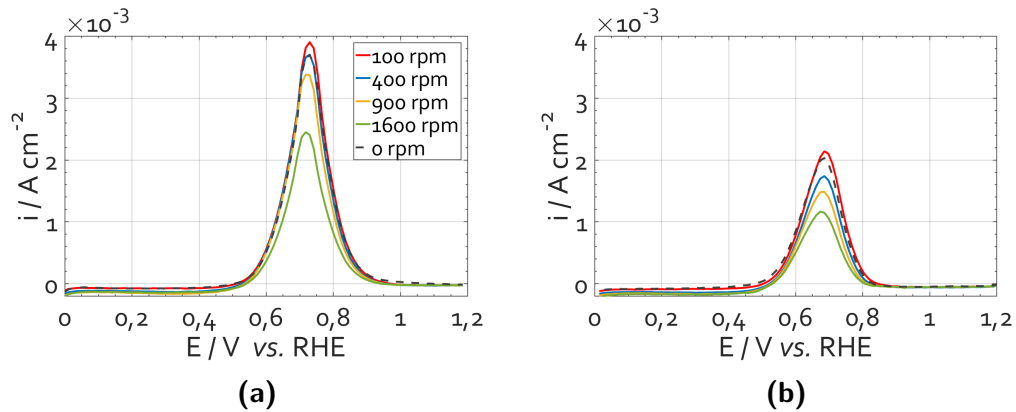


Abbildung 6.3. Cyclische Voltammogramme des (a) Hinlaufes und (b) Rücklaufes einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$.

Bereich von $10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ (Methanol: $1,3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$; OH^- -Ionen: $5,3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) und einer kinematischen Viskosität im Größenbereich von $10^{-3}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ nimmt die Grenzschichtdicke bei der Erhöhung von 100 rpm auf 400 rpm um rund die Hälfte ab [156]. Eine weitere Vervierfachung der Rotationsgeschwindigkeit von 400 rpm auf 1600 rpm bedingt eine weitere Halbierung der Schichtdicke. Durch die geringere Schichtdicke wird ein höherer Reaktandenstrom zu der Elektrodenoberfläche ermöglicht, jedoch nimmt gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit zu, dass schwach adsorbierte Spezies von der Oberfläche entfernt werden.

Untersuchungen der MOR in einer sauren Umgebung mittels RDE-Experimenten zeigen die erwarteten Tendenzen der Rotationsabhängigkeit des Stroms unter der Voraussetzung, dass eine stabile und reine Oberfläche vorliegt [23]. So lassen sich die Messungen im Säuren ebenfalls nicht in Potentialbereichen auswerten, in denen sich zum Beispiel Oxide auf der Katalysatoroberfläche bilden [143]. Der Einsatz von RDE-Messungen zur Untersuchung der Sauerstoffreduktionsreaktion in einem alkalischen Elektrolyten zeigt sowohl für die LEVICH-Studie als auch für die LEVICH-KOUTECKY-Studien analog den Experimenten im Säuren ebenfalls positive Steigungen [157, 158].

Die Auswertung von rotationsabhängigen Stromkurven ist somit sowohl für die Methanoloxidation und für alkalischen Medien allgemein betrachtet möglich. Die Inkompatibilität der alkalischen MOR mit der RDE-Technik muss daher auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Schon BEDEN *et al.* haben in ihren Experimenten beobachtet, dass der Methanolumsatz mit steigender Rotation der RDE abnimmt [54]. Diese Abweichungen von der Theorie sind bislang nicht vollständig aufgeklärt. Eine der häufigsten Erklärungen beinhaltet die Entfernung von Reaktionsintermediaten von der Oberfläche und dadurch bedingt eine zusätzliche Verstärkung der Nebenreaktionen [53, 133]. HAYES *et al.* haben diesbezüglich Messungen an verschiedenen Pt-Katalysatoroberflächen durchgeführt. Neben einer polykris-

tallinen Platinelektrode haben sie die MOR auch an einem porösen Katalysator untersucht. Die Ergebnisse unter Verwendung des porösen Pt-Katalysators entsprachen den theoretischen Erwartungen hinsichtlich der Steigungsrichtung. Der Strom steigt mit zunehmender Rotation an [53]. Die unterschiedlichen Tendenzen der verschiedenen Elektrodentypen führen sie auf die Verweilzeitdauer der Intermediate in der Elektrodenoberflächennähe zurück. Innerhalb des porösen Systems ist diese deutlich höher, somit wird der Abtransport der Intermediate in die Bulklösung deutlich reduziert. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des vorliegenden Systems bei verschiedenen pH-Werten (sauer und alkalisch) ist die Bindungsstärke der organischen Spezies mit dem polykristallinen Platinkatalysator. Diese sind im Alkalischen geringer als im sauren Medium. Dies kann dazu führen, dass die angelegte Rotation im Alkalischen einen stärkeren Einfluss auf die Desorption der Intermediate ausübt und somit die Reaktion zum Erliegen kommt bzw. vermindert wird [34, 69].

Der Einsatz der RDE-Technik ist sowohl für die saure Methanoloxidation und die alkalische Sauerstoffreduktionsreaktion ein adäquates Mittel zur Untersuchung der Elektrodenkinetik durch die Rotationsabhängigkeit der Reaktion. Die Unterschiede der Bindungsstärken der Intermediate können die Ursache für die Inkompatibilität dieser Technik mit der alkalischen MOR sein. Ein mögliches Intermediat der alkalischen Methanoloxidation ist Formaldehyd. In Kapitel 6.8 wird die Menge an Formaldehyd in der Bulklösung in Abhängigkeit von der Rotation detektiert, um die Annahme der schwächeren Bindungsstärke als Ursache für das abweichende Verhalten zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Strom genauer zu untersuchen.

6.2.3. Zwischenfazit

Die Auswertung von elektrochemischen Untersuchungen der alkalischen Methanoloxidation mit Hilfe der TAFEL-Analyse und der LEVICH-KOUTECKY-Studie weisen beide eine gewisse Problematik auf. Die Ergebnisse der TAFEL-Analyse zeigen nicht die zur weiteren Bewertung nötigen Geraden auf, so dass die erzielten Resultate eher nur zur Festigung anderer Messdaten dienen. Im Einklang mit der Literatur konnten trotzdem drei Bereiche mit unterschiedlichen limitierenden Reaktionen erfasst werden.

Die Auftragung der Messpunkte zur Nutzung der LEVICH-KOUTECKY-Gleichung ergibt eine Steigung mit einem umgekehrten Vorzeichen, so dass die Gleichung nicht verwendet werden kann. Doch auch diese Inkompatibilität gibt Informationen über das System. Gerade der Vergleich zur sauren MOR, welche der LEVICH-KOUTECKY-Beziehung folgt, weist daraufhin, dass der Elektrolyt und die Bindungsstärke der Intermediate einen sehr großen Einfluss auf das System hat und die Kinetik dabei nicht nur durch eine einfache pH-Wert Änderung geprägt ist.

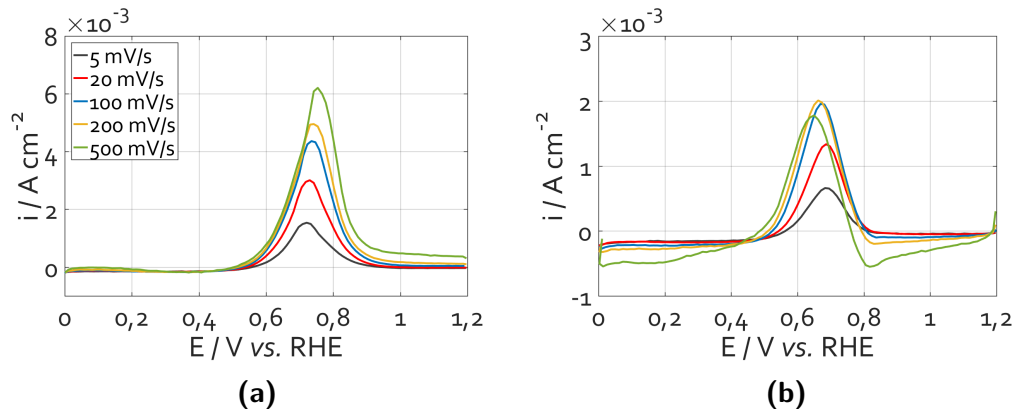


Abbildung 6.4. Cyclische Voltammogramme des a) Hinlaufes und b) Rücklaufes einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Scan-Rate. Pt-RDE, $T = 293$, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm.

6.3. Charakterisierung kinetischer Parameter anhand von Diagnosekriterien

Im Folgenden werden die einzelnen Diagnosekriterien angewendet, welche in Kapitel 3.1.3 vorgestellt werden. Die Diagnosekriterien dienen der Beurteilung von Cyclovoltammogrammen und ermöglichen Aussagen über Reversibilität bzw. Irreversibilität der Reaktion sowie über den Reaktionsmechanismus, da die Kriterien charakteristisch für bestimmte Abläufe sind. Insbesondere die Scan-Rate gilt dabei als variabler Parameter, deren Abhängigkeit vom Peakpotential und -strom zur Auswertung genutzt wird. Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft je einen Zyklus der Messung einer alkalischen Methanollösung (0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH) an einem Platinkatalysator bei Raumtemperatur mit verschiedenen Scan-Raten. Für die korrekte Auswertung der Diagnosekriterien muss zuerst der Grad der Reversibilität bestimmt werden. Die Analyse der Peakdifferenz (ΔE_p) ist dabei im Allgemeinen eine hilfreiche Methode.

6.3.1. Die Peakdifferenz ΔE_p

Für vollständig reversible Redoxreaktionen mit einem Ein-Elektronentransfer gilt, dass die Peakdifferenz 57 mV betragen muss [159]. Dieser Wert ist abhängig von der Anzahl der übertragenen Elektronen, aber unabhängig von der angelegten Scan-Rate (ν). Für eine irreversible Reaktion ergibt sich, dass die Peakdifferenz abhängig von der Scan-Rate ist.

$$\Delta E_p = \frac{59,4 \text{ mV}}{\alpha n} \log \nu + \text{konstant} \quad (6.5)$$

Die Formel zeigt, dass aus dem Zusammenhang zwischen Peakdifferenz und Logarithmus der Scan-Rate der Durchtrittsfaktor α oder die Anzahl der übertragenen Elektronen bestimmt werden kann. Einige Reaktionen zeigen in Bezug auf ihre Reversibilität eine allgemeine Abhängigkeit von der Scan-Rate. So gehen viele reversible Reaktionen bei hohen Scan-Raten in irreversible Prozesse über [159].

Eine erste Analyse der Cyclovoltammogramme der alkalischen Methanoloxidation zeigt, dass die Lage der Spannungsmaxima und somit auch die Peakdifferenz abhängig von der Scan-Rate ist. Dies gibt einen ersten Hinweis auf eine vorliegende Irreversibilität. Zudem zeigen sich sowohl im Hin- wie auch im Rücklauf ausschließlich oxidative Ströme, so dass es sich schon aufgrund dessen nicht um eine reversible Hin- und Rückreaktion handeln kann und somit ausschließlich irreversible Prozesse vorliegen. Eine Anwendung der Formel 6.5 auf die Peaks der alkalischen Methanoloxidation ist somit auch nicht möglich, da ΔE_p als Differenz zwischen einem anodischen und kathodischen Peak definiert ist.

6.3.2. Das Peakpotential E_p

Neben der Peakdifferenz kann auch die Position der Peaks Informationen über die Reaktion geben. Da in diesem Fall die Potentiale einzeln betrachtet werden, ist es möglich auch die anodischen Peaks zu untersuchen, ohne dass ein korrespondierender kathodischer Peak vorhanden ist. Auch bei der Untersuchung des Peakpotentials kann insbesondere der Zusammenhang zwischen dem Potential und der Scan-Rate betrachtet werden [110, 160].

$$E_p = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha n' F} \right) \left[0,78 + \ln \left(\frac{k^0}{D^{1/2}} \right) + 0,5 \ln \left(\frac{\alpha n' F \nu}{RT} \right) \right] \quad (6.6)$$

In der Gleichung bezeichnet E^0 das Formalpotential der Reaktion, R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, α ist der Durchtrittsfaktor, n' die Anzahl der übertragenen Elektronen während des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes, F ist die FARADAY-Konstante, k^0 die Geschwindigkeitskonstante und D ist der Diffusionskoeffizient.

Basierend auf theoretischen Berechnungen für vollständig irreversible Reaktionen kann Gleichung 6.6 vereinfacht werden [160]. Daraus folgt, dass bei einer Oxidation für die Verzehnfachung der Scan-Rate eine Verschiebung der Peakposition um den Faktor $1,15 RT / \alpha n' F$ mV in positiver Richtung erfolgt [110, 160]. Dieser Faktor ist gleich der Steigung der Auftragung des Peakpotentials gegen den Logarithmus der Scan-Rate und ermöglicht die Bestimmung von $\alpha n'$. Für den Hinlauf der alkalischen Methanoloxidation ergibt sich für $\alpha n'$ ein Wert von 2,13.

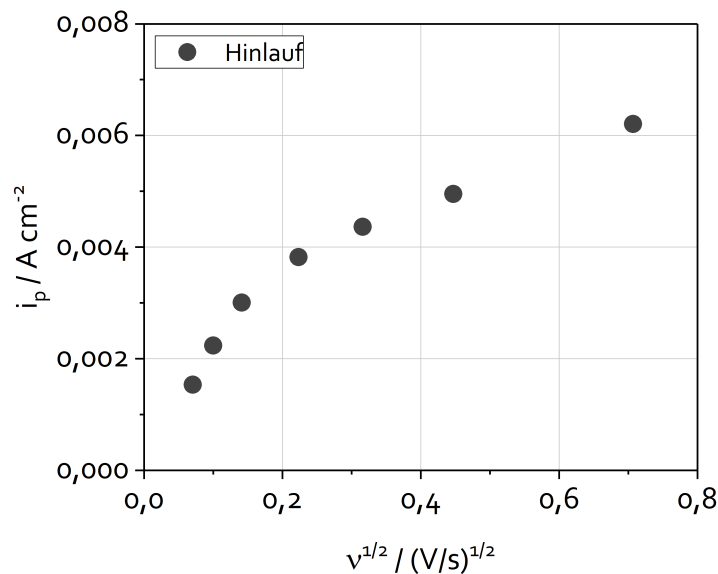


Abbildung 6.5. Auftragung der maximalen Stromdichte gegen die Wurzel der Scan-Rate. Die Daten sind aus Abbildung 6.4 entnommen.

6.3.3. Der Peakstrom i_p

Der Zusammenhang zwischen dem Peakstrom und der Scan-Rate (v) wird durch die RANDLES-SEVCIK-Gleichung beschrieben [160]. Auf der Basis der bisher präsentierten Resultate hinsichtlich der Reversibilität bzw. Irreversibilität der Reaktion bezieht sich die hier präsentierte Form der RANDLES-SEVCIK-Gleichung auf irreversible Systeme und gilt für Messungen bei 25 °C.

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 n(\alpha n')^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (6.7)$$

In der Gleichung bezeichnen n bzw. n' die Anzahl der ausgetauschten Elektronen für den gesamten Prozess bzw. für den geschwindigkeitslimitierenden Schritt, α ist der Durchtrittsfaktor, A ist die Elektrodenoberfläche, c ist die Bulkkonzentration der aktiven Spezies und D ist der Diffusionskoeffizient.

Für diffusionskontrollierte Prozesse gilt, dass sich bei der Auftragung des Stroms gegen die Scan-Rate ($v^{1/2}$) eine lineare Verknüpfung zeigt [54, 63]. Es ist zu beachten, dass bei hohen Scan-Raten der Beitrag der kapazitiven Ströme aus dem Deckschichtbereich zunimmt. So zeigt sich in Abbildung 6.4 deutlich die Ausbildung der zusätzlichen Ströme im Wasserstoff- und Sauerstoffbereich bei der Scan-Rate von 500 mV s⁻¹. Somit können sich bei höheren Scan-Raten Abweichungen von den erwarteten Tendenzen ergeben, die auf dem Einfluss der kapazitiven Ströme beruhen. Das Cyclovoltammogramm der 0,5 M alkalischen Methanollösung zeigt für den Hinlauf (Abb. 6.4a) einen kontinuierlichen Anstieg der Stromdichte. Im Rücklauf (Abb. 6.4b) zeigt sich jedoch, dass ab einer Scan-Rate von 200 mV s⁻¹

der Strom im Vergleich zu der Scan-Rate von 100 mV s^{-1} stagniert. Eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit auf 500 mV s^{-1} führt sogar zu einer Reduzierung der Stromdichte. Die RANDLES-SEVCIK-Gleichung basiert auf der Annahme, dass die Konzentration der aktiven Spezies auf der Elektrodenoberfläche gleich der Konzentration in der Lösung ist. Diese Voraussetzung ist jedoch nur für den ersten Zyklus des Hinlaufes gegeben, weswegen bei der Auswertung auch nur dieser in Betracht gezogen wird.

Die Auftragung der maximalen Stromdichte aus dem Hinlauf gegen die Scan-Rate ist in Abbildung 6.5 zu sehen. Über den gesamten gescannten Potentialbereich ist kein linearer Zusammenhang, welcher durch eine diffusionskontrollierte Reaktion bedingt wird, vorhanden. Abweichungen von der Linearität können auf dem Vorhandensein einer elektrochemischen Quasi-Reversibilität oder einem Elektronentransfer über eine oberflächenadsorbierte Spezies beruhen [110]. Da die CV-Kurven im Rücklauf keinen Reduktionspeak zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der alkalischen Methanoloxidation um einen vollständig irreversiblen Prozess handelt und keine Quasi-Reversibilität vorliegt. Auch die theoretisch berechneten Standardreaktionsenthalpien der einzelnen Reaktionen ergeben eine geringe Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion (Tab. 6.3). Aufgrund dieser Annahmen, ergibt sich, dass der Elektronentransfer der vorliegenden Reaktion über eine oberflächenadsorbierte Spezies erfolgt.

Tabelle 6.3. Aus den Standardbildungsenthalpien berechnete Standardreaktionsenthalpien möglicher Reaktionen während der MOR [161].

Edukt	Produkt	Standardreaktionsenthalpie $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$
Methanol	Formaldehyd	-103,6
Methanol	Formiat	-277,6
Methanol	Kohlenstoffdioxid	-462,2
Methanol	Carbonat	-526,7
Formaldehyd	Kohlenstoffdioxid	-423,1

6.3.4. Verhältnis der Peakströme im Hin- und Rücklauf

Der Vergleich der beiden Peakströme zielt normalerweise auf die Überprüfung der Reversibilität einer elektrochemischen Reaktion ab. Weisen der Hin- und Rückpeak, bedingt durch Oxidation und Reduktion, ein Verhältnis von 1 auf, so wird die gleiche Menge reduziert wie oxidiert. Abweichungen gehen mit einem gewissen Grad an Irreversibilität einher, welcher zunimmt, je weiter der Wert von 1 abweicht. Für die MOR, welche, sowohl im Sauren wie im Alkalischen, jeweils im Hin- und

Rücklauf einen Oxidationspeak aufweist, ist diese Unterscheidung hinfällig, da eine vollständige Irreversibilität der Reaktion vorliegt.

Nichtsdestotrotz erlaubt der Vergleich der Peakströme Aussagen über das System. In der Literatur finden sich vor allem für die Reaktion im Sauren mögliche Erklärungen und Bedeutungen des Verhältnisses der Peakströme. Eine Annahme deklariert das Verhältnis als CO-Vergiftungsfaktor, wodurch ein möglichst geringes Verhältnis optimal wäre [162]. Analytische Untersuchungen der Adsorbate haben jedoch gezeigt, dass kein Zusammenhang zwischen der CO-Bedeckung und dem Stromverhältnis besteht [163, 164]. Das Verhältnis beschreibt viel eher den Grad der Oxophilie des Katalysators, also die Tendenz des Metalls sauerstoffhaltige Verbindungen einzugehen. Dieser Aspekt wird in Hinblick auf die Deaktivierung des Katalysators in Kapitel 7 genauer betrachtet.

6.3.5. Zwischenfazit

Die Interpretation des Cyclovoltammogrammes einer alkalischen Methanollösung führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei dem Gesamtprozess um eine elektrochemisch irreversible Reaktion handelt. Sowohl der fehlende Reduktionspeak als auch die Abhängigkeit des Peakpotentials von der Scan-Rate geben Hinweise auf diese Charakteristik. Insgesamt ergibt die Anwendung der Diagnosekriterien, ähnlich wie die beiden Ansätze aus Kapitel 6.2, Informationen über das System, aber nicht immer direkt zu der Reaktionskinetik. Die nicht-lineare Scan-Raten Abhängigkeit des Peakstroms lässt die Vermutung zu, dass oberflächenadsorbierte Spezies an den Prozessen beteiligt sind. Diese erhöhen möglicherweise, noch in Kombination mit weiteren Effekten, die Komplexität des Systems in solchem Maße, dass die Anwendung der üblicherweise verwendeten Gleichungen und Zusammenhänge erschwert wird.

6.4. Auswirkung der Eduktkonzentrationen auf den Mechanismus der alkalische Methanoloxidation

Die in Kapitel 3.1.2 vorgestellten CV-Messungen basieren auf einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung. Um Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus zu erhalten, werden weitere CV-Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die potentiodynamischen Kurven unter Variation der Methanolkonzentration sind in Abbildung 6.6a dargestellt. Alle CV-Kurven zeigen im Hin- und im Rücklauf einen Oxidationspeak. Der Verlauf der Kurven unterscheidet sich hauptsächlich in der Höhe der Stromdichte und in der umgesetzten Ladungsmenge. Mit steigender Methanolkonzentration (Bereich $0,1\text{ M} < c < 0,5\text{ M}$) nimmt der Umsatz sowohl im Hin- wie auch im Rücklauf zu und resultiert dementsprechend

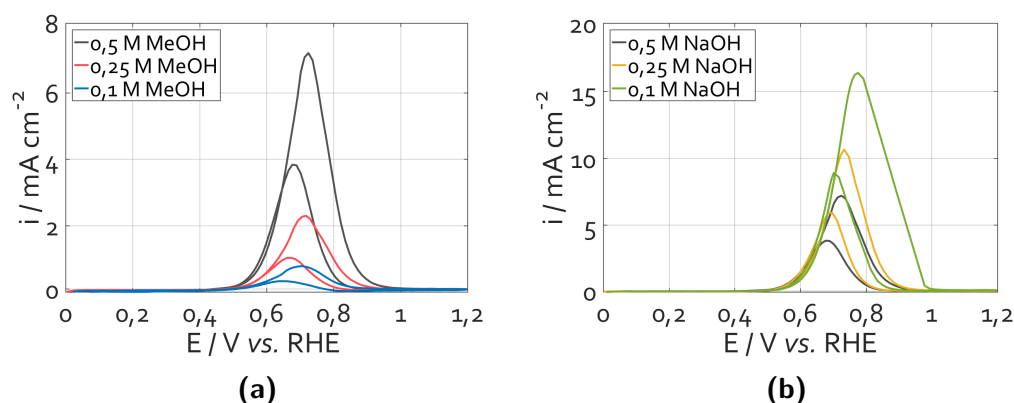


Abbildung 6.6. Cyclovoltammogramme zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von der (a) Methanol- und (b) Hydroxidionenkonzentration. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 400 \text{ rpm}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

in höheren Stromdichten. Dieser Verlauf entspricht dem erwarteten Verhalten, je mehr Methanolkoleküle in der Bulklösung vorliegen, desto mehr Teilchen können adsorbieren und an der Reaktion teilnehmen.

Sowohl die Onsets für Hin- und Rücklauf als auch die Lage der Spannungsmaxima sind unabhängig von der Methanolkonzentration. Aufgrund dieser Systematik ist davon auszugehen, dass die ablaufenden Pfade des Reaktionsmechanismus nicht von der Methanolkonzentration bestimmt werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass unterschiedliche Präferenzen hinsichtlich der Teilschritte in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration bestehen.

Die Variation der Elektrolytkonzentration ist in Abbildung 6.6b zu finden. Die Resultate zeigen ein der Variation der Methanolkonzentration entgegengesetztes Verhalten. Mit abnehmender OH^- -Konzentration steigt die Stromdichte des Peaks an. Ein ähnliches Verhalten haben auch *BEDEN et al.* dokumentiert [54]. Sie beschreiben das Verhältnis zwischen Hydroxidkonzentration und Stromdichte als „Vulcano“-Plot, welcher ein Optimum aufweist. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten bei hohen Konzentrationen könnte eine Blockierung der Katalysatoroberfläche durch die Hydroxidspezies sein. Dies würde mit einer Verringerung übriger Katalysatorplätze für die Methanoladsorption einhergehen und somit auch den Gesamtumsatz der Reaktion verringern. Bei der Methanoloxidation in einem sauren Elektrolyten zeigt sich ebenfalls eine Konkurrenz um die freien Katalysatorplätze. Die Verwendung eines bifunktionellen Katalysators bestehend aus Platin und Ruthenium verbessert den Zustand und erhöht die Effektivität des Katalysators [165, 166]. Analoge Untersuchungen im Alkalischen zeigen allerdings keine Verbesserung des Katalysators in Bezug auf die Umsetzung des Methanols [68, 91]. Daher ist davon auszugehen, dass neben der absoluten Anzahl an Hydroxidionen noch andere Effekte einen Einfluss auf die resultierende Strommenge haben, mit dieser Messung aber noch nicht identifiziert werden können. Das von *BEDEN et al.* gefundene Op-

timum ist zusätzlich von der gewählten Methanolkonzentration abhängig, so dass für eine optimale Ausnutzung des Katalysators die Kombinationen einzeln getestet werden müssten.

Neben der Stromdichte verändert sich auch die Lage des Peakmaximums mit der NaOH-Konzentration. Mit abnehmender Konzentration verschiebt sich dieses zu höheren Potentialen. Da die Referenzelektrode die Potentiale unabhängig vom pH-Wert darstellt, ist dieses Verhalten auf die direkte Konzentration der OH⁻-Ionen zurückzuführen. Die höhere Bulkkonzentration führt zu einer verstärkten Adsorption der Hydroxidionen auf der Katalysatoroberfläche. Das Peakmaximum der elektrochemischen Reaktion wird mit dem Start der Oxidbildung in Bezug gesetzt. Daraus folgt, dass eine hohe Menge an adsorbierten Hydroxidionen auf der Katalysatoroberfläche die Oxidbildung verstärken bzw. die Hydroxidionen daran beteiligt sind.

6.5. Beurteilung von Systemeigenschaften mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden die durchgeführten elektrochemischen Impedanzmessungen (EIS) diskutiert. Es werden bei einem konstanten Potential von 0,66 V vs. RHE zwei Spektren hintereinander aufgenommen. Die Messung startet bei einer Frequenz von 1 kHz und wird zuerst in Richtung höherer Frequenzen gefahren bis das obere Limit von 500 kHz erreicht ist. Anschließend fährt der Potentiostat die Frequenz zum unteren Limit von 20 mHz. Die eingestellte Amplitude beträgt bei allen EIS-Messungen 5 mV.

Normalerweise muss das zu untersuchende System einen stationären Zustand erreichen, bevor die Messung startet, da gerade die Aufnahme der Messpunkte im niederfrequenten Bereich eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Ein schwankendes Verhalten der Probe kann dementsprechend zu einer Verschiebung der Messpunkte führen [167]. Um auch Impedanzspektren mit einem sich ändernden System interpretieren zu können, kann der ZHIT-Algorithmus angewendet werden, der von SCHILLER *et al.* entwickelt worden ist [168]. Der Algorithmus beruht auf der allgemein gültigen KRAMERS-KRONIG-Beziehung, die durch die Beschränkung auf Zweipolssysteme jedoch vereinfacht wird und daher zur Validierung oder Rekonstruktion von Impedanzspektren elektrochemischer Systeme eingesetzt werden kann.

Die Näherung beruht darauf, dass die Phasenverschiebung stabiler ist als die Impedanz und durch die Nutzung der HILBERT-Transformation der Verlauf der Impedanzkurve in guter Näherung aus der Entwicklung des Phasenwinkels φ hergeleitet werden kann. In Abbildung 6.7a ist der BODE-Plot einer Impedanzmessung einer alkalischen Methanollösung (0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH) an einem

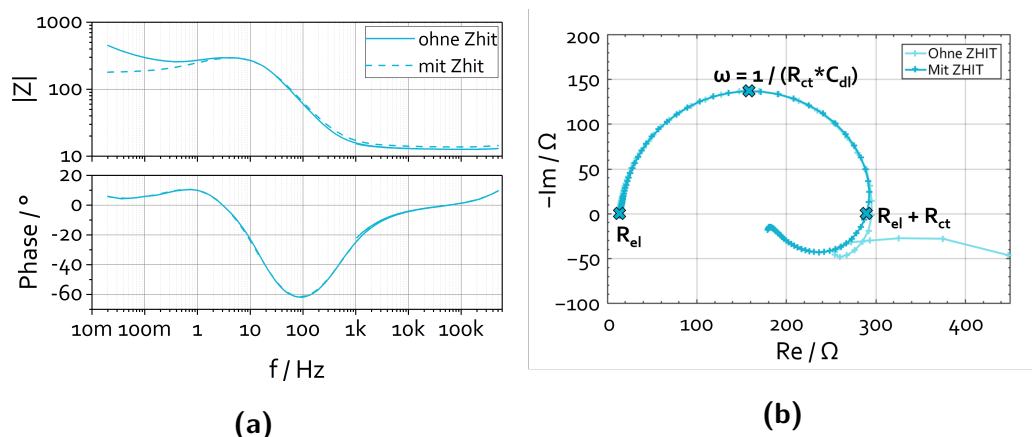


Abbildung 6.7. Elektrochemische Impedanzspektren einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei einem Potential von 0,66 V vs. RHE mit und ohne die ZHIT-Korrektur in der (a) BODE-Darstellung und (b) NYQUIST-Darstellung. Pt-RDE, $T = 293$ K, $f_{rot} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.

Platinkatalysator dargestellt. Die Anwendung der ZHIT-Näherung zeigt auf den Phasenwinkel keinerlei Auswirkung, während sich die Impedanz im niederfrequenten Bereich verändert. Die zugehörige NYQUIST-Darstellung der Messung findet sich in Abbildung 6.7b. Auch in dieser Darstellungsform ist deutlich zu erkennen, dass sich der Verlauf durch die Anwendung der Näherung vor allem im Bereich der niedrigen Frequenzen verändert.

Ohne die Näherung entsteht im niederfrequenten Bereich eine geschlossene Schleife und daran anschließend verläuft das Spektrum mit einem annähernd konstanten Imaginärteil weiter. Aus der Literatur ist das Auftreten einer Schleife in diesem Frequenzbereich von Untersuchungen der sauren MOR bekannt, jedoch ist diese nach oben offen [21, 169–171]. Dieses pseudo-induktive Verhalten ist typisch für Systeme mit adsorbierten Intermediaten oder anderen oberflächenverändernden Prozessen [170–172]. Mit Hilfe des ZHIT-Algorithmus wird die geschlossene Schleife in eine offene Schleife überführt.

Neben der Schleife bei geringen Frequenzen im NYQUIST-Plot bildet sich bei der alkalischen MOR ein Halbkreis bei höheren Frequenzen. Dieser Halbkreis resultiert aus der elektrochemischen Reaktion und beschreibt den Ladungsübertragungs- bzw. Durchtrittswiderstand sowie den Beitrag der Doppelschicht [173]. Aus den Schnittpunkten des Halbkreises mit der x-Achse lassen sich der Elektrolytwiderstand zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode und der Ladungsübertragungswiderstand bestimmen.

Die Nutzung der ZHIT-Näherung ist nur für eine einzelne Messung auf das System anwendbar. Werden mehrere Spektren hintereinander aufgenommen, so tritt eine dauerhafte Verschiebung auf (Abb. 6.8). Mit fortlaufender Zeit vergrößert sich der Durchtrittswiderstand, was bedeutet, dass eine Verlangsamung der Kine-

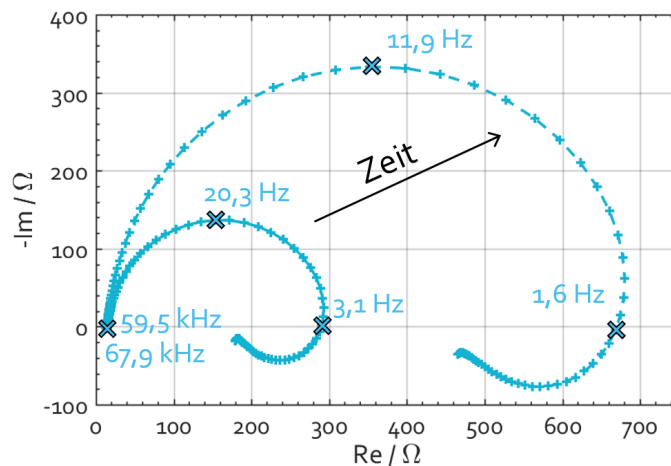


Abbildung 6.8. Elektrochemische Impedanzspektren einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei 0,66 V vs. RHE in der NYQUIST-Darstellung, die direkt hintereinander aufgezeichnet worden sind, mit Anwendung der ZHIT-Näherung. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 400\text{ rpm}$, Amplitude = 5 mV.

tik auftritt. Bei der vorliegenden Messung der 0,5 M alkalischen Methanollösung bei 0,66 V vs. RHE erhöht sich der Widerstand von 276,7 Ω auf 655,6 Ω zwischen dem ersten und zweiten Durchgang. Diese Werte verdeutlichen die zeitabhängige Verschiebung des Systems. Auch die Aufnahme von mehr als zwei Spektren zeigt einen fortlaufenden Anstieg des Durchtrittswiderstandes mit der Zeit. In Abbildung 6.9 ist der Durchtrittswiderstand von 8 Impedanzspektren gegen die Spektrenzahl aufgetragen. Die Impedanzzyklen werden dafür direkt hintereinander aufgezeichnet, die Aufnahme eines einzelnen Spektrum dauert ca. 25 min. Zwischen dem Durchtrittswiderstand und der Zyklenzahl zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Dies bedeutet, dass die für die zeitliche Verschiebung verantwortlichen Prozesse über die gesamte Messzeit kontinuierlich ablaufen.

Zur weiteren Untersuchung des Systems und der Interpretation des Impedanzverhaltens der alkalischen MOR werden Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Elektrolyt und Methanol durchgeführt. Die Ergebnisse dieser EIS-Messungen finden sich in Abbildung 6.10. Es werden jeweils drei verschiedene Konzentrationen untersucht (0,5 M; 0,25 M und 0,1 M). Abbildung 6.10a zeigt die Impedanzspektren für die Untersuchung der Elektrolytkonzentration. Entgegen den Erwartungen, da die Kinetik im Alkalischen höher ist als im Säuren, nimmt der Durchtrittswiderstand mit der Verringerung des pH-Wertes ab. Jedoch spiegeln diese Werte die Ergebnisse der dynamischen Messungen wieder, bei denen der Strom mit der Reduzierung der Elektrolytkonzentration im untersuchten Bereich zunimmt. Diese Stromerhöhung kann somit durch die Reduzierung des Widerstandes erklärt werden.

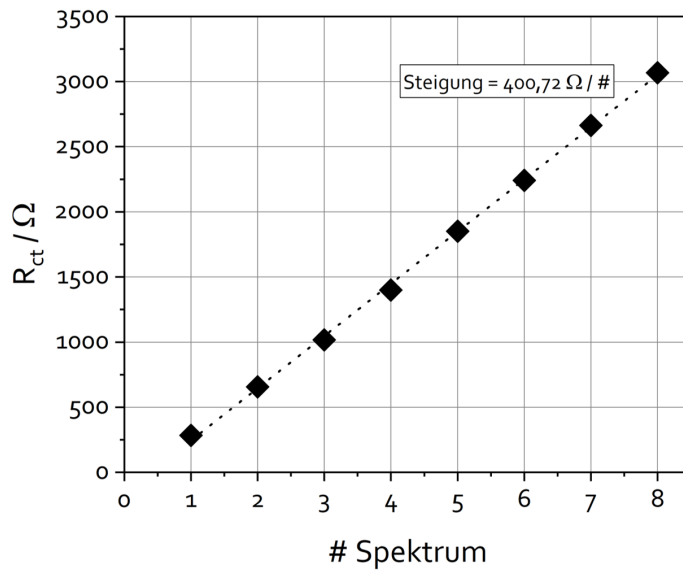


Abbildung 6.9. Auftragung des Durchtrittswiderstandes gegen die Zahl der Impedanzaufnahme, gemessen jeweils bei 0,66 V vs. RHE in einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung. Pt-RDE, $T = 293$ K, $f_{rot} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.

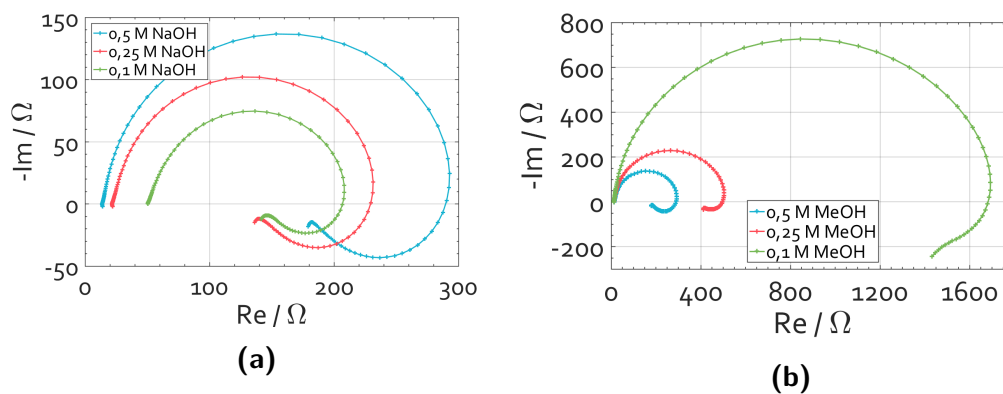


Abbildung 6.10. Elektrochemische Impedanzspektren einer alkalischen Methanollösung bei 0,66 V vs. RHE unter Variation der (a) Hydroxidionen- und (b) Methanolkonzentration in der NYQUIST-Darstellung mit Anwendung der ZHIT-Näherung. Pt-RDE, $T = 293$ K, $f_{rot} = 400$ rpm, Amplitude = 5 mV.

Die Impedanzspektren der drei untersuchten Methanolkonzentrationen sind in Abbildung 6.10b zu sehen. Das System mit einer Konzentration von 0,5 M Methanol hat einen Durchtrittswiderstand von 276,69 Ω . Der Anstieg der Impedanz in Folge der Konzentrationsänderung auf 0,25 bzw. 0,1 M Methanol liegt bei 208,5 Ω auf 485,2 Ω bzw. 1391,3 Ω auf 1668,3 Ω . Es zeigt sich, dass die Verringerung der Konzentration einen drastischen Anstieg des Durchtrittswiderstandes zur Folge hat. Auch dieses Verhalten bestätigt die Ergebnisse der aufgenommenen Cyclovoltammogramme. Die Reduzierung der Kinetik kann durch das Fehlen von Methanol-spezies auf der Oberfläche erklärt werden. Die Reaktionsrate hängt direkt mit der Konzentration zusammen, die in diesem Fall durch die Menge der adsorbierten Reaktionsteilnehmer repräsentiert wird. Liegen weniger adsorbierte Methanolmoleküle auf der Oberfläche vor, so sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass diese auf die benötigten adsorbierten Hydroxidionen treffen und die Reaktion stattfindet.

Neben der Analyse der Durchtrittswiderstände wird die pseudo-induktive Schlaufe näher betrachtet. KREWER *et al.* haben eine ausführliche Simulationsstudie zu dem Impedanzverhalten der sauren Methanoloxidation durchgeführt [170]. Das Vorhandensein der pseudo-induktiven Schlaufe bei allen Messungen deutet, basierend auf der Studie, auf die Wasseradsorption als limitierenden Schritt hin, da eine Variation der Geschwindigkeit hierbei zu einer Veränderung der Größe führt, jedoch die Schlaufe ebenfalls immer auftritt.

Durch das dynamische Verhalten des vorliegenden Systems der alkalischen MOR müssen die EIS-Ergebnisse unter Vorbehalt betrachtet werden. Daher ist die Interpretation der Spektren nur unter bestimmten Umständen möglich. Nichtsdestotrotz lassen sich einige wichtige Erkenntnisse aus den Messungen ziehen. So kann das dynamische Verhalten durch die ZHIT-Näherung während einer einzelnen Messung gut überbrückt werden, jedoch zeigt sich bei der Aufnahme mehrerer Spektren hintereinander eine irreversible Verschiebung durch das instationäre System. Diese Änderung hat eine lineare Abhängigkeit von der Spektrennummer, so dass der dafür verantwortliche Effekt ebenfalls linear mit der Zeit zusammenhängt. Die Untersuchung des Effektes der Eduktkonzentrationen auf das System zeigt, dass der Durchtrittswiderstand stark von den jeweiligen Konzentration abhängt und die Kinetik bei ausreichender Bereitstellung an Edukt und freien Katalysatorplätzen schneller abläuft.

6.6. Chronoamperometrische Messungen zur Bewertung des stationären Verhaltens

Das stationäre Verhalten einer Reaktion kann unter anderem mittels chronoamperometrischen (CA) Messungen untersucht werden. Dazu wird, wie in Kapitel 3.2 erläutert, für einen gewissen Zeitraum ein konstantes Potential angelegt und der resultierende Strom der stattfindenden elektrochemischen Reaktionen aufgezeichnet.

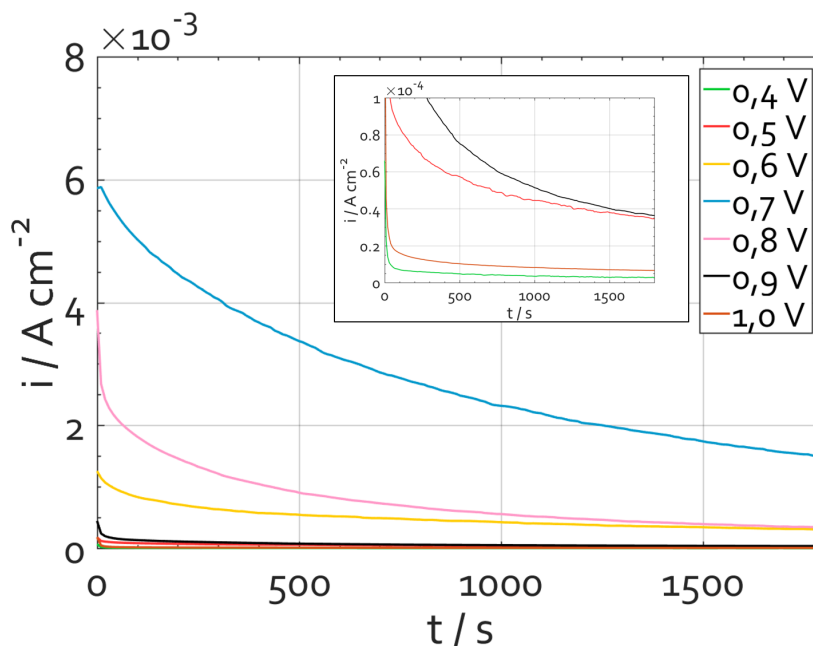


Abbildung 6.11.

Abbildung 6.12. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung im Potentialbereich von insgesamt 0,4 - 1,0 V vs. RHE. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 0$ rpm.

Aufgrund der in Kapitel 5 ermittelten ungenügenden Stabilität eines kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysators in dem alkalischen Elektrolyten, besonders unter Langzeitbedingungen, werden auch für die Messungen in diesem Abschnitt flache polykristalline Platinelektroden verwendet. In Abbildung 6.12 sind die Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei verschiedenen Potentialen zu sehen. Alle CA-Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf: Zu Beginn steht ein starker Abfall, gefolgt von einer weiteren, aber geringeren Reduzierung der Stromdichte. Es stellt sich bei keinem der untersuchten Potentiale ein konstanter Strom über den ausgewählten Messzeitraum ein. Der starke Abfall der Stromdichte zu Beginn eines jeden Potentials ist durch die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht, sowie den Aufbau der Intermediate und Produkte auf der Oberfläche bedingt [109].

Als Ursache für den folgenden schwächeren Abfall werden Oberflächenveränderungen diskutiert, welche die aktive Katalysatorfläche verringern [33, 67]. Der Abfall ist gerade bei den niedrigen und hohen Potentialen aufgrund der geringen absoluten Werte schwieriger zu erkennen. Für eine bessere Vergleichbarkeit findet sich daher in Tabelle 6.4 eine Übersicht über die prozentuale Veränderung der Stromdichte mit der Zeit. Der Anfangswert einer jeden Messung wird dabei auf 100 % gesetzt. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass der Stromverlust gerade bei den niedrigen und hohen Potentialen am höchsten ist. So nimmt die Stromdichte

Tabelle 6.4. Übersicht der berechneten Stromdichten aus den CA-Kurven aus Abbildung 6.12 relativ zur Zeit $t=0$ zu verschiedenen Zeitpunkten.

Potential / V vs. RHE	relative Stromdichte / %			
	0 s	60 s	600 s	1800 s
0,4	100	12,2	6,9	3,9
0,5	100	50,4	29,2	19,2
0,6	100	73,4	41,3	24,1
0,7	100	90,9	52,8	25,5
0,8	100	52,3	20,9	8,8
0,9	100	33,4	15,5	8,1
1,0	100	10,1	5,3	3,6

bei einem Potential von 0,4 V vs. RHE innerhalb der ersten 60 s um fast 80 % ab, während bei 0,7 V vs. RHE gerade einmal 10 % der Stromdichte abfallen. Bei 1,0 V vs. RHE liegt der Stromverlust bei einem Wert von ebenfalls knapp 80 %.

Basierend auf der Literatur wird angenommen, dass blockierende Intermediate die Katalysatoraktivität reduzieren. Somit würden bei 0,4 V vs. RHE Intermediate vorliegen, die bei geringeren Potentialen die Oberfläche blockieren und erst durch die Erhöhung des Potentials weiter reagieren. Die Erhöhung des Potentials von 0,4 bis 0,7 V vs. RHE resultiert daher in einer Verringerung der Vergiftung der Katalysatoroberfläche. Eine weitere Erhöhung des Potentials über 0,7 V vs. RHE führt wieder zu einem Anstieg der Blockierung aktiver Katalysatorplätze. Diese Deaktivierung wird nun jedoch nicht durch die Blockierung der Oberfläche durch Intermediate, sondern durch die beginnende Ausbildung an inaktiven Platinoxiden bedingt (Kap. 7).

Da die Strom-Zeit-Kurven jedoch bei allen Potentialen eine kontinuierliche Abnahme aufweisen, ist die Erklärung über blockierende Intermediate und die Bildung von Platinoxiden nicht ausreichend. Eine alternative Erklärung für das Stromverhalten ist eine lokale pH-Wert-Verschiebung infolge der ablaufenden Reaktion und des damit einhergehenden Verbrauches an OH^- -Ionen [174]. Die komplette alkalische Methanolreaktion $\text{CH}_3\text{OH} + 6 \text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$ führt zur Bildung von Kohlenstoffdioxid. Unter den vorliegenden stark alkalischen Bedingungen reagiert das CO_2 direkt zu Carbonat $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Beide Reaktionen sind mit CO_2 und dem Verbrauch an Hydroxidionen verknüpft und können daher zu einer lokalen Änderung der Elektrolytzusammensetzung führen.

6.6.1. Simulation einer lokalen pH-Wert-Verschiebung

Zur Überprüfung der Annahme einer lokalen pH-Wert-Änderung wird in einer ersten Untersuchung der Einfluss dieser Änderung auf den Strom simulativ untersucht. Das dafür zugrunde liegende Modell wurde in gemeinsamer Projektarbeit mit FABIAN KUBANNEK erstellt. Die ausführlichen Details der Modellierung befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Anhang F). Für die Modellierung wird eine RDE-Elektrode mit einer Diffusionsschicht, welche durch Gl. 3.7 definiert ist, verwendet. Der Literaturwert des Diffusionskoeffizient D von OH^- -Ionen beträgt bei Raumtemperatur $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, der von Methanol $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [138]. Die Rotation der Elektrode wird mit einer Frequenz von $6,67 \text{ s}^{-1}$ ($\omega = 2\pi f$) festgelegt. Die kinematische Viskosität einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur beträgt $0,893 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [175]. Die Änderung der kinematischen Viskosität durch die Zugabe von Methanol kann vernachlässigt werden, da die Werte die selbe Größenordnung aufweisen ($0,795 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Für die Simulationszwecke wird die Diffusionsschichtdicke als der Flüssigkeitsbereich vor der Elektrodenoberfläche definiert, in dem die angenommene lokale pH-Verschiebung aufgrund des Verbrauches an Hydroxidionen stattfindet. Der Effekt der pH-Wert Änderung (Abb. ??) wird basierend auf der NERNST- und TAFEL-Gleichung berechnet und dient als Grundlage für die Berechnung der zeitlichen Stromänderung:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot \Delta pH \cdot F}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta pH = pH_{t=0} - pH \quad (6.8)$$

Die simulierte Kurve des Stromverlaufes unter potentiostatischen Bedingungen ist gemeinsam mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.13 dargestellt. Analog zu dem experimentellen Ergebnis verringert sich der Strom über die Zeit. Die beiden Kurven unterscheiden sich dabei nur leicht voneinander. Die simulierte Stromdichte zeigt zu Beginn einen steileren Verlauf, flacht bei höheren Zeiten jedoch stärker ab. Im untersuchten Messzeitraum von 1800 s wird weder in der Simulation noch im Experiment eine stationäre Stromdichte erreicht. Der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche verringert sich dabei um ca. 0,3 von 13,7 auf 13,4. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine lokale pH-Verschiebung an der Elektrodenoberfläche die Abnahme der Stromdichte erklären kann und daher bei der Interpretation elektrochemischer Messungen nicht vernachlässigt werden darf. Zur Validierung wird die Simulation noch bei weiteren Potentialen durchgeführt. Der Vergleich mit experimentell aufgenommenen CA-Kurven zeigt hierbei jedoch eine starke Abweichung. Die Stromabnahme bei 0.5 V und 0.9 V vs. RHE ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abnahme der simulierten Kurve deutlich geringer verläuft. Eine mögliche Erklärung für diese Divergenz kann in der unterschiedlichen Stromstärke liegen. Sowohl bei geringeren als auch bei höheren Potentialen liegen deutlich geringere Stromdichten vor, so dass die Auswirkung des pH-Wertes hauptsächlich bemerkbar ist, wenn die Stromstärke ausreichend hoch ist. Bei geringen

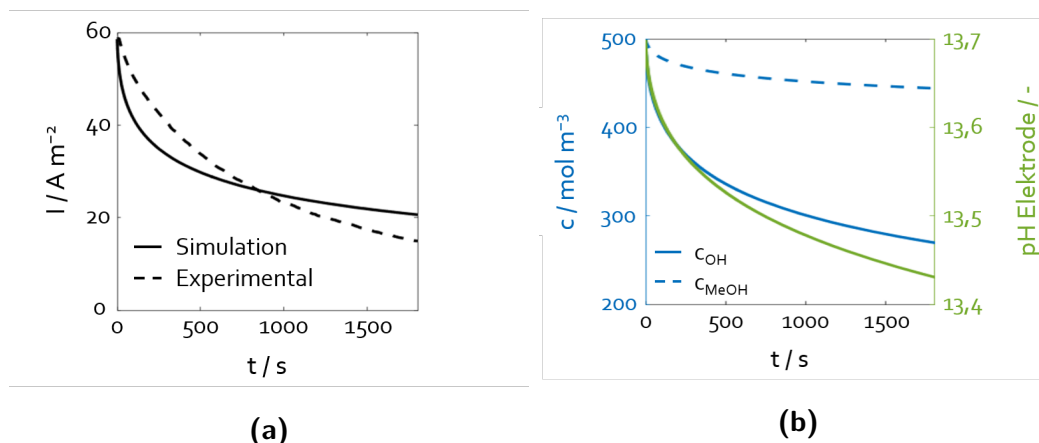


Abbildung 6.13. Links: Strom-Zeit-Kurven der experimentellen Untersuchung (gestrichelte Linie) und der Simulation (gerade Linie) einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur bei einem Potential von 0,7 V vs. RHE. Rechts: Konzentrations- und pH-Wertänderung basierend auf der Simulation.

Potentialen ist die Oberfläche noch teilweise durch CO bedeckt, zu erst reagiert dieses zur nächsten Zwischenstufe bevor weitere Reaktionen stattfinden. Dies führt dazu, dass kein lokaler Mangel an Hydroxid-Ionen vorliegt. Bei hohen Potentialen setzt die Platinoxidbildung ein. Die Deaktivierung der Katalysatorplätze resultiert ebenfalls in einer geringeren Reaktionsrate. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Betrachtung des lokalen pH-Wertes an der Elektrodenoberfläche bei der alkalischen MOR nicht vernachlässigt werden darf.

6.7. Identifizierung von Oberflächenspezies mittels *in situ* EC-SEIRAS

Die Infrarotspektroskopie wird im Rahmen der Elektrochemie vor allem zur Untersuchung von Intermediatspezies und Reaktionsprodukten auf der Katalysatoroberfläche bzw. in Katalysatornähe eingesetzt. Die Nutzung dieser Technik hat bei der Aufklärung des Mechanismus der MOR in saurer Umgebung einen großen Beitrag geleistet [23, 176]. Für die alkalische Methanoloxidation an einem Pt-Katalysator fanden MORALLON *et al.* Formationen (1385 cm^{-1} und 1580 cm^{-1}), Hydrogencarbonat (1360 cm^{-1}), Kohlenstoffdioxid (2343 cm^{-1}) und -monoxid (linear gebunden: 2000 cm^{-1} , brückengebunden: 1800 cm^{-1}) [61]. Ihre Untersuchungen zeigen, dass die Banden der Formationen ab ca. 0,82 V vs. RHE beginnen kleiner zu werden, zeitgleich nimmt die CO_2 -Bande zu. Diese Korrelation der Zu- und Abnahme der Banden entsteht durch die Oxidation der Formationen zu CO_2 . Analoge Ergebnisse für die detektierten Spezies in einer dünnen Elektrolytschicht in der Nähe der Katalysatoroberfläche erzielten ZHOU *et al.*. Sie konnten zusätz-

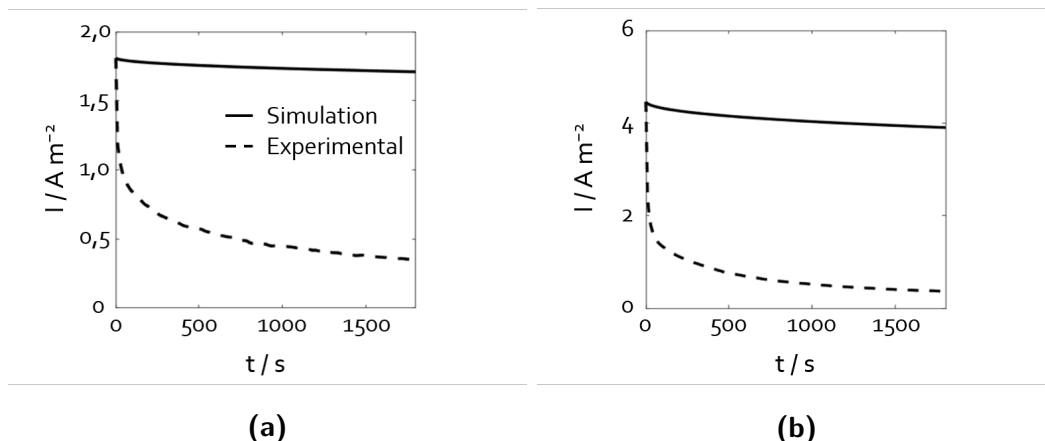


Abbildung 6.14. Strom-Zeit-Kurven der experimentellen Untersuchung (gestrichelte Linie) und der Simulation (gerade Linie) einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur bei einem Potential von (a) 0,5 V vs. RHE und (b) 0,9 V vs. RHE.

lich noch Carbonat detektieren (1380 cm^{-1}) und ordneten die auftretende Bande bei 1673 cm^{-1} ebenfalls dem Hydrogencarbonat zu [177]. Die in der Literatur vorhandenen Angaben zu FTIR-Untersuchungen der alkalischen MOR beziehen sich überwiegend auf die Untersuchung einer dünnen Schicht vor der Elektrode. Auf diese Weise werden viele nutzbare Einblicke in den Reaktionsablauf gegeben, jedoch werden keine genauen Angaben über die auf der Oberfläche adsorbierten Spezies erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die in Kapitel 4.2 erläuterte ATR-SEIRAS Technik angewendet. Diese erlaubt die Detektion der tatsächlich adsorbierten Moleküle auf der Katalysatoroberfläche. Der auf einem Siliziumprisma befindliche Platinfilm weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Medien auf, weswegen der maximale pH-Wert des Elektrolyten auf 13 begrenzt wird, um eine ausreichende Stabilität während der Messung zu erhalten.

6.7.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

In Abbildung 6.15 sind die IR-Spektren für den Hin- und Rücklauf einer CV-Messung für eine alkalische Methanollösung (je 0,1 M) in Schritten von 0,1 V vs. RHE dargestellt. Die breite Bande im Bereich von 3500 cm^{-1} ist charakteristisch für Valenzschwingungen der OH-Gruppe [178]. Die Lage ist dabei stark von der vorliegenden Form der OH-Bindung abhängig. Freie OH-Valenzen ergeben sich in hochverdünnten Lösungen oder der Gasphase und können bei ca. 3600 cm^{-1} lokalisiert werden, wohingegen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Verschiebung in den niedrigeren Wellenzahlbereich führt. Im Falle der vorliegenden Lösung befinden sich OH-Gruppen im Wasser, im Elektrolyten (NaOH)

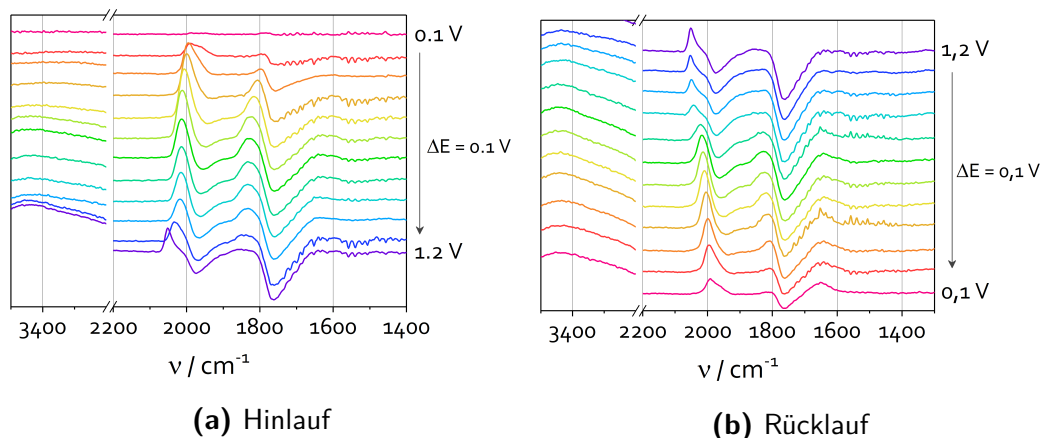


Abbildung 6.15. *In situ* EC-SEIRAS Spektren, aufgenommen während eines CVs in einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung. Pt-Film auf Silizium, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$. Die Potentiale beziehen sich auf eine RHE als Referenzelektrode.

und im Methanol. Eine direkte Identifizierung der OH-Quelle auf Basis der gefundenen Bande ist nicht möglich, da alle drei Substanzen eine ähnliche Bandenlage hervorrufen. Es ist des Weiteren möglich, dass sich die jeweiligen Schwingungen überlagern, dies führt vor allem bei sehr breiten Banden zu einem Informationsverlust. Die Kombination mit der elektrochemischen CV-Messung erlaubt jedoch einige Schlussfolgerungen. So ist die OH-Schwingung erst bei Potentialen ab 0,4 V vs. RHE sichtbar. Aus CV-Messungen des reinen Elektrolyten ist bekannt, dass die OH⁻-Ionen des Elektrolyten im Bereich um 0,45 V vs. RHE adsorbieren. Die Verknüpfung der beiden Resultate erlaubt die Annahme, dass es sich bei den OH-Schwingungen um adsorbierte Hydroxidionen handelt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass im weiteren Verlauf auch Wasser einen Beitrag zu der Absorptionsbande leistet. Methanol adsorbiert schon bei deutlich geringeren Potentialen [1]. Der Beitrag von adsorbiertem Methanol an der OH-Schwingungsbande ist daher vernachlässigbar gering.

Eine weitere Bande lässt sich bei 1630 cm⁻¹ identifizieren. In diesem Bereich können unter anderem Carbonylschwingungen auftreten [179]. Andererseits liegt auch die H-O-H Deformationsschwingung einer Wasserverbindung im Bereich dieser Wellenzahl [178]. Die Wiederholung der CV-Messung mit einer Kohlenstoff-13 Isotop-markierten Methanollösung ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Schwingungsfrequenz (ν) einer Bindung korreliert direkt mit der Stärke der chemischen Bindung, welche über die Kraftkonstante (k) definiert ist.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.9)$$

Die reduzierte Masse (μ) berücksichtigt den Einfluss der Masse der Bindungspartner, und somit auch den Masseneffekt durch deuterierte Verbindungen auf die

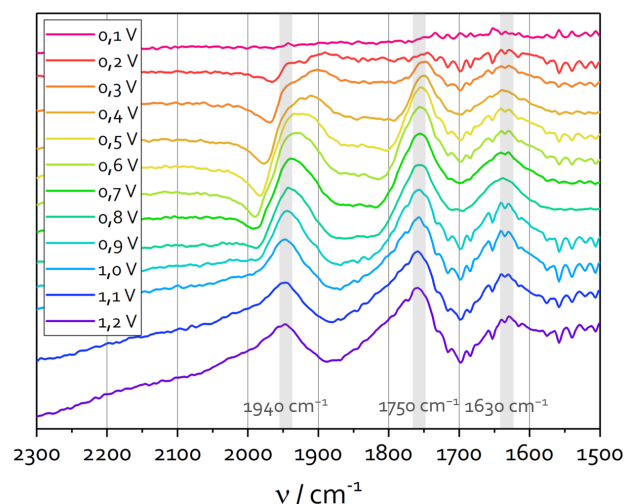


Abbildung 6.16. *In situ* EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 M $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ Lösung während eines CV Hinlaufes. Pt-Film auf Silizium, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$. Die Potentiale beziehen sich auf eine RHE als Referenzelektrode.

Schwingungsfrequenz.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.10)$$

Die Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) ergibt sich aus der Division der Frequenz durch die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (c) und ist somit direkt proportional zur Frequenz.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (6.11)$$

Der Transfer zwischen den beiden stabilen Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C resultiert in einer theoretischen Änderung der Wellenzahl um den Faktor 1,02 zu geringeren Frequenzen. Die bei der CV-Messung der methanolhaltigen Lösung auftretende Bande bei 1630 cm^{-1} sollte für den Fall, dass die Bindung Kohlenstoff enthält, demnach theoretisch zu einem Wert von 1595 cm^{-1} verschoben werden. Die IR-Spektren in Abbildung 6.16 zeigen im Gegensatz dazu jedoch eindeutig die Bande weiterhin bei 1630 cm^{-1} . Somit ist die Herkunft dieser Bande nicht mit einer kohlenstoffbasierten Bindung verknüpft, sondern folgt aus der Wasseradsorption.

Die beiden Banden bei 1990 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} (Abb. 6.15) verändern unter der Nutzung des mit dem Isotop ^{13}C markierten Methanols ihre Position um den Faktor 1,03. Dies belegt, dass die Herkunft dieser Schwingungsbanden von Bindungen zwischen einem Kohlenstoff und einem weiteren Atom stammt, es handelt sich im Detail um Carbonylschwingungen. Die Frequenz der Schwingung einer Bindung wird unter anderem auch durch die Umgebung beeinflusst. Dadurch lassen sich die Carbonylgruppen verschiedener Moleküle unterscheiden. Teilweise liegen die Literaturwerte jedoch eng beieinander und erschweren eine genaue Identifizierung. Die

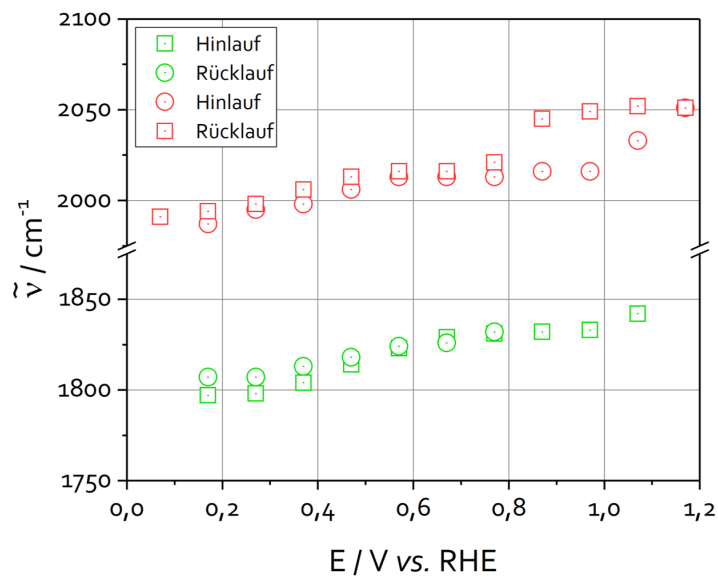


Abbildung 6.17. Auftragung der Wellenzahl der beiden CO_{ad} Banden aus Abbildung 6.15 gegen das Potential.

beiden Carbonylschwingungen während der CV-Messung der alkalischen Methanollösung gehören in Übereinstimmung mit der Literatur zu adsorbiertem CO [61, 177, 180]. Die Unterschiede der Bandenpositionen sind durch die vorliegende Art der Bindung des CO an den Platinkatalysator bedingt. Kohlenstoffmonoxid kann linear (CO_l) oder mehrfachgebunden (CO_b) vorliegen (Abb. 6.18). Aufgrund der Bindungsart zwischen dem CO und der Pt-Oberfläche ändert sich die Bindungsstärke zwischen dem Kohlen- und dem Sauerstoff. Linear gebundenes CO weist eine starke Carbonylbindung als zweifachgebundenes CO (brückengebunden) auf und ist daher bei höheren Frequenzen zu lokalisieren.

Für beiden Carbonylbindungen zeigt sich eine Abhängigkeit der Lage vom Po-

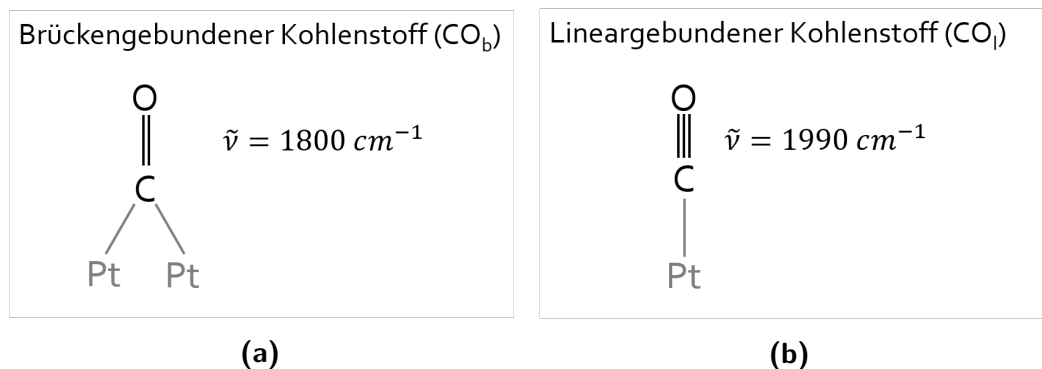


Abbildung 6.18. CO-Bindung an eine Platinoberfläche: (a) linear gebundenes CO und (b) brückengebundenes CO.

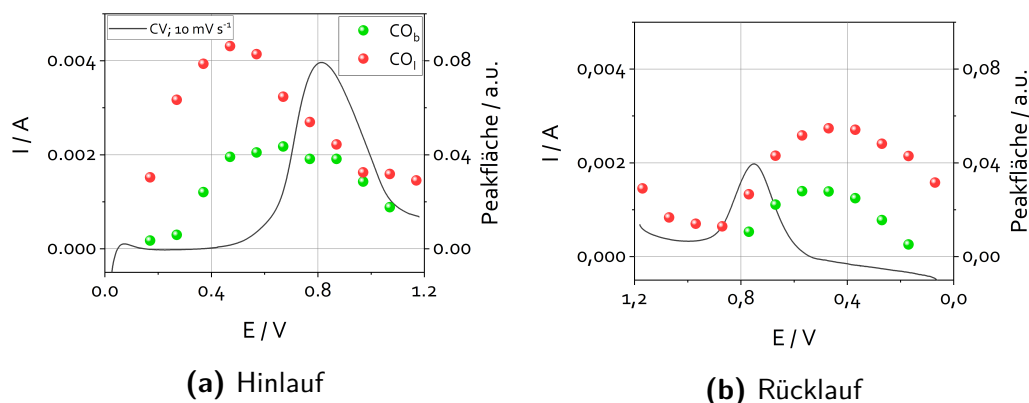


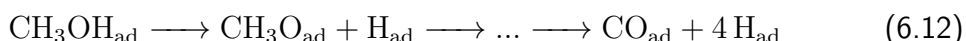
Abbildung 6.19. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO_{ad} Spezies aus dem FTIR-Spektrum (Abb. 6.15) gegen das Potential und das korrespondierende Cyclovoltammogramm ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.

tential (Abb. 6.17). Diese Verschiebungen, welche im Bereich um $50\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$ im Hinlauf und zwischen $40\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$ im Rücklauf liegen, beruhen auf einer Kombination zweier Effekte, dem STARK-Effekt und einer bedeckungsabhängigen Verschiebung [63, 181–183]. Der STARK-Effekt bezeichnet die Aufspaltung von Spektrallinien in einem elektrischen Feld. Das Vorhandensein eines elektrischen Dipolmomentes ist die Voraussetzung, dass ein Molekül dem STARK-Effekt unterliegen kann; dies ist bei CO gegeben. Im Verlauf der CV-Messung führt die Erhöhung des angelegten elektrischen Feldes an der Grenzfläche zu einer Verstärkung des STARK-Effektes [184]. Neben dem STARK-Effekt existiert noch ein weiterer Einfluss. Mit steigender CO-Bedeckung verschiebt sich die Frequenz zu höheren Werten aufgrund von Kopplungseffekten, welche die Konkurrenz um die Rückbindung der Elektronen verstärkt [183].

Die Integralfäche einer Bande im IR-Spektrum korreliert mit der Menge des adsorbierten Moleküls auf der Elektrodenoberfläche. Die Integration der Fläche und die anschließende Auftragung gegenüber dem Potential liefert daher wertvolle Informationen über die Akkumulation der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann durch die Variation des Potentials eine Verschiebung der Bandenposition der adsorbierten Spezies durch den STARK-Effekt bedingt auftreten. Dabei zeigt sich häufig die Ausbildung sogenannter "bipolarer" Banden [185, 186]. Diese entstehen durch die Überlappung von zwei Banden bei unterschiedlichen Potentialen, die sich ausgehend von einem für jedes Spektrum gleichen Referenzspektrum ergeben. Da eine quantitative Betrachtung von bipolaren Banden schwierig ist, wird in dieser Arbeit nur der positive Teil der Bande ausgewertet. Dadurch sind die im Folgenden diskutierten Ergebnisse der Integralbetrachtung ausschließlich als qualitative und relative quantitative Analyse zu verstehen.

Die Auftragung der integrierten Peakflächen der beiden Carbonylbanden bei verschiedenen Potentialen, sowie die zugehörige Strom-Potential-Kurve der CV-Messung ist in Abbildung 6.19 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Ausbildung von Kohlenstoffmonoxid, sowohl linear als auch brückengebunden, schon bei Potentialen erfolgt, welche unter dem Onset der MOR liegen. In Übereinstimmung mit der Literatur veranschaulicht dieses Verhalten den dissoziativen Charakter der Methanoladsorption, der auch bei Verwendung eines sauren Elektrolyten auftritt [63, 187, 188].

Das adsorbierte Methanol dehydriert unter der Abgabe von Wasserstoff bis zu Kohlenstoffmonoxid.



In einer sauren Umgebung besteht die Möglichkeit einer heterolytischen und homolytischen Dehydrierung, wobei die heterolytische Variante dominiert [189]. Da bei der heterolytischen Dehydrierung Protonen entstehen und bei der homolytischen direkt adsorbierte Wasserstoffatome, ist davon auszugehen, dass in einem alkalischen Elektrolyten die homolytische Dehydrierung überwiegt. Die bei der sukzessiven Dehydrierung des Methanols entstehenden adsorbierten Wasserstoffatome reagieren zu Wasser sobald adsorbierte Hydroxidionen vorliegen ($E > 0,5 \text{ V vs. RHE}$). Die Detektion des CO bei solch geringen Potentialen ($E < 0,2 \text{ V vs. RHE}$) verdeutlicht, dass die Adsorption des Methanols bereits in diesem Potentialbereich stattfindet. Die Elektrooxidation des Methanols beginnt jedoch ebenfalls erst mit der Adsorption der Hydroxidionen.

Die CO_I -Bedeckung durchläuft bei einem Potential von $0,5 \text{ V vs. RHE}$ ein Maximum. Parallel mit dem Beginn des Stromflusses nimmt die CO_I -Bedeckung aufgrund der Oxidation von CO zu CO_2 ab. Nach ARENZ *et al.* verläuft die Oxidation des CO mit Hydroxidionen nach dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus (Anhang G), der voraussetzt, dass beide Reaktionspartner adsorbiert vorliegen [190]. SPENDELOW *et al.* untersuchten das Reaktionsverhalten der CO-Oxidation an unterschiedlichen Platinkristallstrukturen und zeigten, dass der ablaufende Mechanismus im Alkalischen, anders als im Sauren, von der vorliegenden Kristallstruktur abhängig ist und somit nicht feststehend dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus folgt [191]. Im vorliegenden System beginnt die Oxidation des CO im Potentialbereich der Hydroxidadsorption. Dadurch wird für dieses System der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus bestätigt. Die Abnahme der CO_I -Bedeckung erfolgt kontinuierlich über den weiteren gemessenen Potentialbereich, jedoch nimmt die Bedeckung an CO_I nicht komplett ab. Erst im Rücklauf zu niedrigen Potentialen hin verringert sich die Bedeckung auf ein Minimum. Das adsorbierte CO_b weist ein ähnliches Verhalten auf, unterscheidet sich jedoch im Grad der Bedeckung und zeigt ein zu etwas höheren Potentialen verschobenes Maximum.

Im Rücklauf steigt die CO_I -Bedeckung simultan mit dem Onset des Reakti-

onspeaks wieder an. Die dabei stattfindende elektrochemische Reaktion verläuft somit, zumindest teilweise, über den Reaktionspfad, der die Bildung von Kohlenstoffmonoxid beinhaltet. Die Bildung von CO_b ist im Rücklauf zu niedrigeren Potentialen hin verschoben. Beide Spezies zeigen ihr Bedeckungsmaximum bei einem Potential von 0,5 V vs. RHE. Bei geringen Potentialen nimmt die CO-Bedeckung wieder ab. Auch im Rücklauf liegt ein geringerer Anteil an CO_b im Vergleich zu CO_l vor. ENGEL *et al.* fanden einen Zusammenhang zwischen dem vorliegenden Verhältnis von linear und brückengebundenem CO zum Gesamtbedeckungsgrad [192]. Bei hohen Bedeckungen ($> 90\%$) liegt ausschließlich CO_l vor, wohingegen bei einer Bedeckung $< 23\%$ das adsorbierte CO in der brückengebundenen Form vorliegt. Bezogen auf die Ergebnisse dieser Arbeit ergibt dies, dass sich insgesamt betrachtet der Bedeckungsgrad näher an den 90 % als an den 23 % befindet, da über den gesamten Potentialverlauf eine höhere CO_l -Bedeckung vorliegt.

Zusammenfassend zeigen die IR-Ergebnissen, dass im Hinlauf zwischen den Potentialen 0,1 V vs. RHE und 0,5 V vs. RHE adsorbiertes Methanol unter sukzessiver Dehydrierung zu CO reagiert, welches ab einem Potential von 0,5 V vs. RHE weiteroxidiert wird. In wie weit der Oxidationsweg vom CO zum Produkt verläuft, kann aufgrund der vielen möglichen Nebenreaktionspfade, die in dem Mechanismus involviert sind, anhand der IR-Ergebnisse nicht ermittelt werden.

6.7.2. Chronoamperometrische Untersuchungen

Das gleiche System wird mittels elektrochemischer CA-Messungen bei verschiedenen konstanten Potentialen über ein Zeitintervall von 100 s bzw. 300 s untersucht. Es werden drei Potentiale vor Erreichen sowie vier Potentiale nach dem Peakmaximum ausgewählt.

Potentiale vor dem CV-Peakmaximum

Die CA-Kurven inklusive der Peakflächen der identifizierten Adsorbate für die drei eingestellten Potentiale vor dem Erreichen des Strommaximums (0,47 V vs. RHE, 0,57 V vs. RHE und 0,77 V vs. RHE) befinden sich in Abbildung 6.20. Auch bei den potentiostatischen Messungen wird ausschließlich Kohlenstoffmonoxid auf der Platinoberfläche nachgewiesen, wobei die brückengebundene Form bei dem niedrigsten untersuchten Potential von 0,47 V vs. RHE nicht detektierbar ist. Da diese Spezies während der CV-Messung auch bei diesem Potential schon vorliegt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Nichtdetektion durch die Unterschreitung der Nachweisgrenze bedingt ist. Der Strom-Zeit-Verlauf ähnelt sich bei allen drei Potentialen und unterscheidet sich hauptsächlich in der Höhe des fließenden Stroms. Innerhalb der ersten Sekunden fällt der Strom stark ab, gefolgt durch eine weitere, aber wesentlich flachere Abnahme des Stroms über den restlichen Messzeitraum.

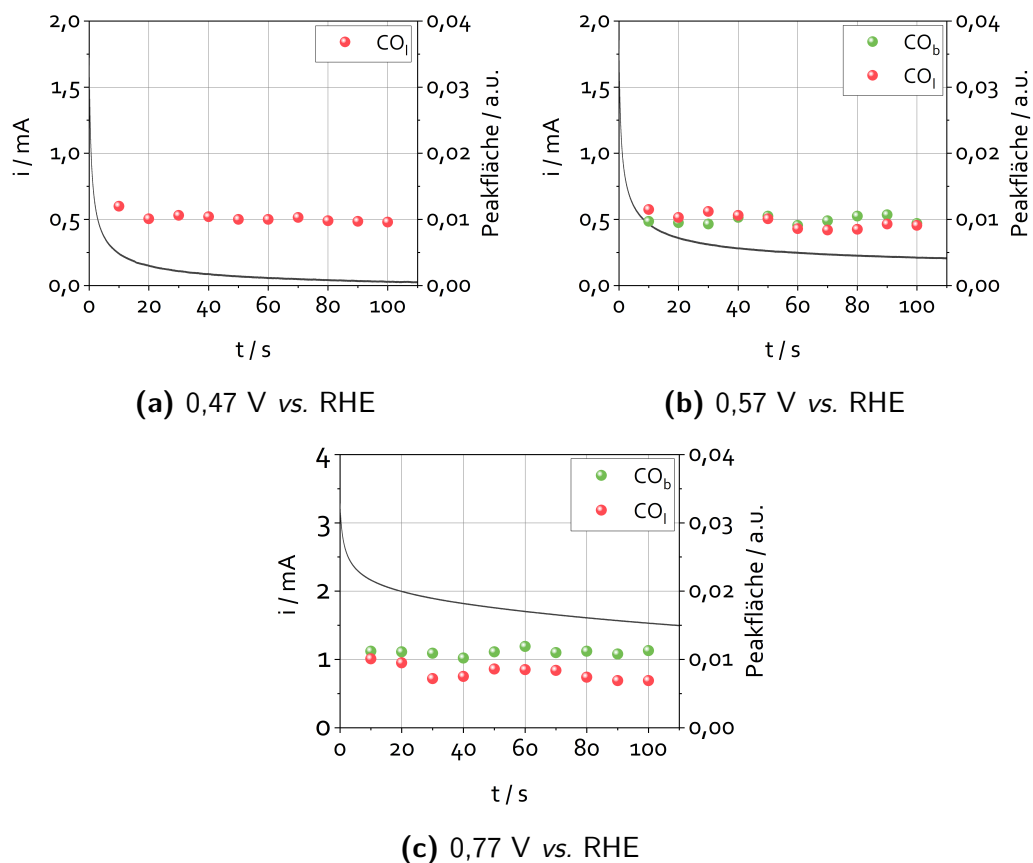


Abbildung 6.20. Strom-Zeit-Kurven und Peakintensitäten einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung aufgenommen bei drei unterschiedlichen Potentialen. Pt-Film auf Silizium, $T = 293\text{ K}$.

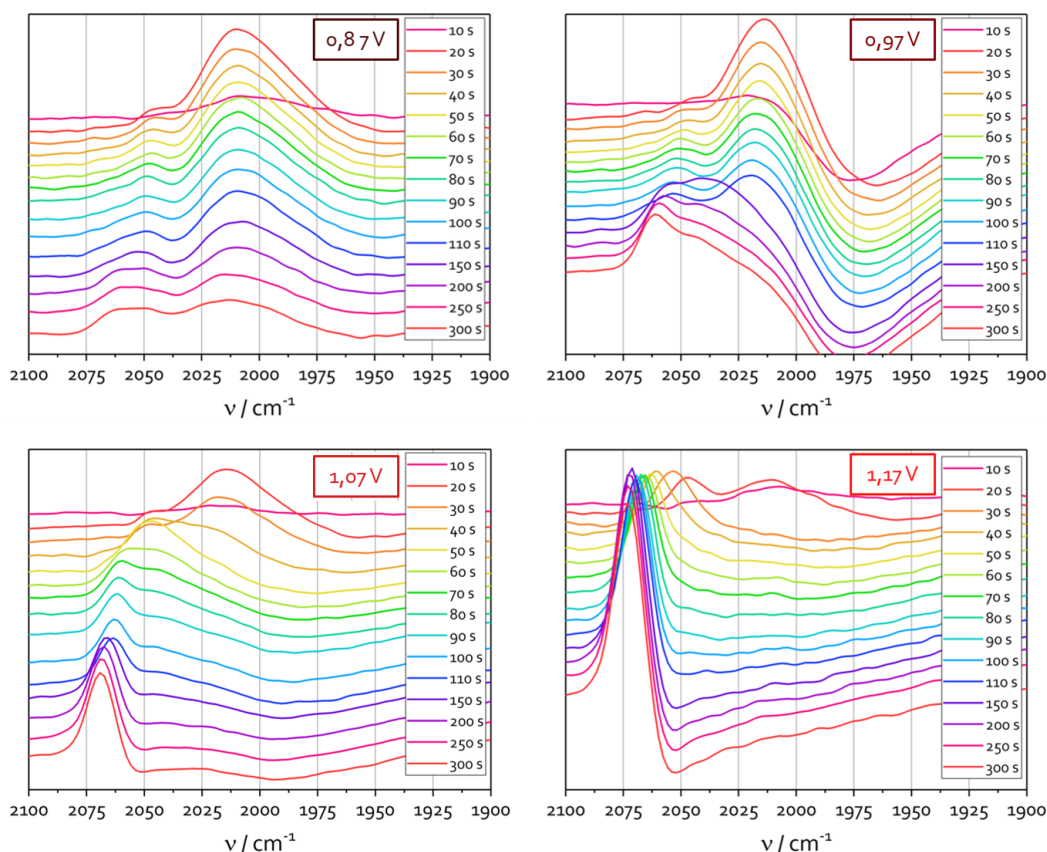


Abbildung 6.21. *In situ* EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 MeOH-Lösung bei vier unterschiedlichen Potentialen über einen Messzeitraum von 300s. Pt-Film auf Silizium, $T = 293 \text{ K}$. Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.

Die CO-Bedeckung verhält sich bei allen drei Potentialen konstant in Abhängigkeit von der Zeit. Die Annahme, dass die kontinuierliche Abnahme des Stroms durch blockierende Intermediate bedingt wird, ist somit für das vorliegende untersuchte System nicht zutreffend [33, 67].

Potentiale nach dem CV-Peakmaximum

Chronoamperometrische FTIR-Messungen im Potentialbereich nach dem dynamischen Peakmaximum weisen ein anderes Verhalten auf. Auch hier werden über den Messzeitraum von 300 s nur die beiden CO-Spezies detektiert, jedoch verschiebt sich die CO_I -Bande mit der Zeit. In Abbildung 6.21 sind die IR-Spektren für den Wellenzahlbereich des CO_I bei vier Potentialen nach dem dynamischen Peakmaximum aufgezeichnet. Bei allen vier Graphen lässt sich erkennen, dass zwei Banden erscheinen und sich das Verhältnis dieser Banden sowohl mit dem angelegten Potential als auch mit der Zeit verändert. In der Literatur finden sich Verweise,

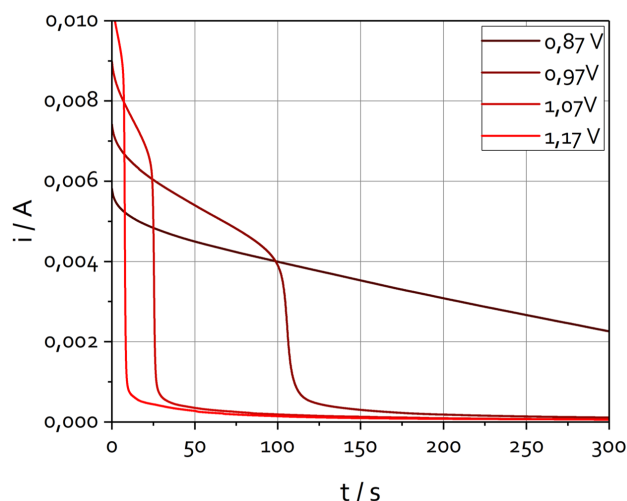


Abbildung 6.22. Die zu Abb. 6.21 korrespondierenden Strom-Zeit-Kurven. Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.

dass die Veränderung der Bandenposition in Korrelation mit dem STARK-Effekt steht [183, 184, 193], welcher auch bei den CV-Messungen auftritt. Im Falle der potentiostatischen Messung wird ein konstantes Potential angelegt, wodurch das vorhandene elektrische Feld ebenfalls konstant sein sollte. Die zeitliche Veränderung dürfte daher nicht mit einer Aufspaltung der IR-Bande einhergehen.

CHANG *et al.* beschreiben, dass in einer 0,1 M sauren HClO_4 -Lösung mit zunehmender CO-Bedeckung eine Blauverschiebung (Hypsochromer Effekt) auftritt [193]. Eine erhöhte Bedeckungsmenge führt zu einer Veränderung der Elektronendichte, ausgelöst durch die Anzahl an Elektronen, die für eine Rückkoppelung der CO π^* -Orbitale verfügbar sind. Die Messung in der 0,1 M alkalischen NaOH-Lösung zeigt ein davon teilweise abweichendes Verhalten. So liegt bei einem Potential von 0,87 V vs. RHE die höchste CO-Bedeckung zu Beginn vor und nimmt mit der Zeit ab, ohne dass die Bandenposition beeinflusst wird. Bei der Messung mit einem Potential von 0,97 V vs. RHE zeigt sich innerhalb der ersten ca. 100 s ein gleichartiger Verlauf der Bande wie bei der 0,87 V vs. RHE Messung. Die Verschiebung der Bande zu höheren Frequenzen folgt der schwachen Abnahme der CO-Bedeckung nach ca. 100 s (Abb. 6.22). Im Gegensatz zu dem Verhalten in einer sauren Lösung kann im alkalischen Fall eine Erhöhung der CO-Bedeckung nicht als Ursache für die Bandenverschiebung definiert werden.

Ein Vergleich der IR-Spektren (Abb. 6.21) mit der zugehörigen Strom-Zeit-Kurve (Abb. 6.22) zeigt einen direkten Zusammenhang zwischen der Bandenverschiebung und dem Verlauf des Stroms. Bei 0,87 V vs. RHE nimmt der Strom kontinuierlich über den gesamten Messzeitraum ab. Die Peakfläche der CO_I -Bande verringert sich ebenfalls über das Zeitintervall, die Position bleibt unverändert. Die Strom-Zeit-Kurve bei einem Potential von 0,97 V vs. RHE zeigt innerhalb der ersten 100 s

einen leichten Abfall, gefolgt von einem großen Stromsprung, in dem der Strom innerhalb von ca. 20 s auf einen minimalen Wert abfällt. Die zugehörigen IR-Spektren zeigen für das erste Zeitintervall, in dem der leichte Stromabfall erfolgt, dass die Peakfläche der CO_1 -Bande analog zu der Messung bei 0,87 V vs. RHE abnimmt und die Bandenlage konstant bleibt. Direkt im Anschluss an den Stromsprung findet eine Blauverschiebung der CO_1 -Bande statt. Im weiteren Verlauf verschiebt sich das Verhältnis der Banden zu Gunsten der höheren Wellenzahl. Ein analoges Ergebnis lässt sich auch bei den Potentialen von 1,07 V vs. RHE und 1,17 V vs. RHE feststellen. Die Verschiebung der CO_1 -Bande startet deckungsgleich zu dem Stromabfall. Eine Unterscheidung zwischen den Potentialen findet sich ausschließlich in Bezug auf die zeitlichen Abhängigkeit des Stromplateaus vor dem Sprung, welches bei höheren Potentialen zeitlich gekürzt ist.

Der Abfall des Stroms innerhalb einer CV-Messung der alkalischen Methanollösung ereignet sich bei Potentialen ab 0,9 V vs. RHE und kann auf die Oxidation des Platinkatalysators zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 7). Aufgrund dieses Verhaltens kann die Annahme getroffen werden, dass die vorliegende Verschiebung und der starke Abfall des Stroms bei höheren Potentialen aufgrund der Bildung von Platinoxiden verursacht wird. In der Literatur finden sich Verweise, dass eine Veränderung der Frequenz auch bei unterschiedlichen Kristallflächen auftreten kann [183]. Die Platinoxidation führt ebenfalls zu einer Veränderung der vorliegenden Adsorptionsfläche und sollte daher theoretisch analog der Kristallflächen einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz ausüben können. Eine alternative Erklärung kann die Änderung der Platinkristallflächen sein. Die für die CO-Adsorption bevorzugte Fläche wird nach dieser Theorie zuerst durch die Bildung von Platinoxiden deaktiviert oder zumindest stärker von dessen Bildung beeinflusst, weswegen bei hohen Potentialen die CO-Spezies auf anderen Kristallflächen gebunden vorliegen und somit die Bandenlage beeinflusst.

6.7.3. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei Raumtemperatur kann sowohl im Hin- als auch im Rücklauf nur CO als adsorbierte Spezies auf der Oberfläche identifiziert werden. Eine Methode um weitere Reaktionsschritte zu verfolgen ist die Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Stoßtheorie der Reaktionsgeschwindigkeit besagt, dass die Teilchen der Reaktanten aus kleinen, massiven Kügelchen bestehen. Dabei besitzt jedes Teilchen eine definierte Masse, eine definierte Geschwindigkeit und definierte Richtung. Bei einer hohen Geschwindigkeit steigt zum einen die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Teilchen aufeinandertreffen, zum anderen wird bei einem erfolgreicher Zusammenstoß ein höherer Energiebeitrag frei als bei zusammenstoßenden Teilchen mit geringer Geschwindigkeit. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

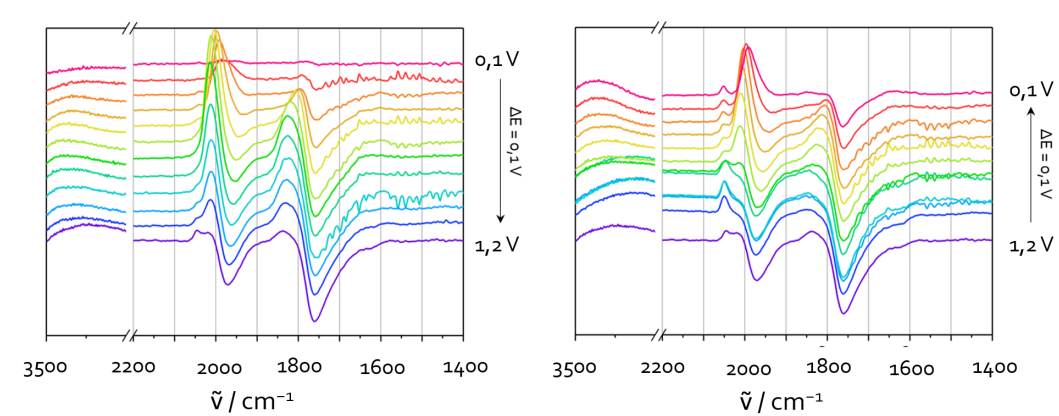


Abbildung 6.23. *In situ* EC-SEIRAS Spektren einer 0,1 M NaOH + 0,1 M CH₃OH Lösung während einer CV Aufnahme. Links: Hinlauf, Rechts: Rücklauf. Pt-Film auf Silizium, T = 278 K, Die Potentiale beziehen sich auf die RHE als Referenzelektrode.

geht über den Geschwindigkeitskoeffizienten k . Dieser steht über die ARRHENIUS-Gleichung in direkter Beziehung mit der Temperatur.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6.13)$$

Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (k) wird über den ARRHENIUS-Faktor (A), die Aktivierungsenergie (E_a), die universelle Gaskonstante (R) und die Temperatur (T) berechnet. Die ARRHENIUS-Gleichung beruht auf der RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, auch VAN'T HOFF'SCHE Regel), die eine Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K voraussagt [194].

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{10 \text{ K}}{T_2 - T_1}} \quad (6.14)$$

Q_{10} beschreibt den Faktor, um den die Reaktionsgeschwindigkeit zu- oder abnimmt. Die Formel ist jedoch auf geringe Temperaturdifferenzen beschränkt, sie verliert bei großen Unterschieden ihre Genauigkeit.

Nach den beiden Gleichungen verringert sich die Geschwindigkeit infolge einer Temperaturerniedrigung. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass auch weitere Prozesse wie Adsorption, Desorption und Transport von der Temperaturänderung beeinflusst werden. In Abbildung 6.23 sind die IR-Spektren einer CV-Messung einer alkalischen Methanollösung an einem Platinkatalysator bei 5 °C (278 K) dargestellt. Analog der CV-Messung bei Raumtemperatur zeigen sich zwei Banden, eine Bande bei 1800 cm^{-1} und eine Bande bei 1990 cm^{-1} . Die bei Raumtemperatur befindliche Bande bei 1630 cm^{-1} erscheint bei dieser CV-Messung nicht. Jedoch ist auch die charakteristische OH-Bande im Bereich um 3000 cm^{-1} deutlich schwächer

ausgebildet als bei Raumtemperatur. Daher ist anzunehmen, dass die Ausbildung der Bande bei 1630 cm^{-1} unter der Nachweisgrenze liegt. Insgesamt betrachtet ergeben sich hinsichtlich möglicher adsorbierter Kohlenstoff-Intermediate bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Unterschiede zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur. JUSYS *et al.* haben ähnliche Untersuchungen mit einer $0,5\text{ M HClO}_4$ basierten Formaldehydlösung durchgeführt und konnten eine weitere Bande detektieren, welche sie Ameisensäure zugeordnet haben [179]. Die Detektion der Ameisensäure war jedoch nur zu Messbeginn innerhalb eines Zeitintervalls von ca. 10 s möglich, daher kann es theoretisch sein, dass Ameisensäure oder andere Intermediate auch in der alkalischen Umgebung auf der Oberfläche vorliegen, die Detektion jedoch zeitlich nicht mit der verwendeten Methode aufgelöst werden kann.

Abbildung 6.24 zeigt die Peakflächen der CO-Banden in Abhängigkeit des angelegten Potentials für die Messung bei Raumtemperatur und bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vergleich. Im Hinlauf verhält sich die Bedeckung beider CO-Spezies bei beiden Temperaturen vergleichbar. Zu Beginn der Messung wird kein CO detektiert, mit steigendem Potential nimmt die CO-Bedeckung bis zu einem Maximum zu. Das Auftreten des Maximums weist sowohl zwischen den CO-Spezies als auch zwischen den Temperaturen leichte Unterschiede auf. Das Maximum des CO_b ist zu etwas höheren Potentialen hin verschoben. Ebenso führt die Verringerung der Temperatur zu einer Verschiebung der maximalen Bedeckung zu höheren Potentialen. Auf Basis dessen ergibt sich für die geringere Reaktionstemperatur von $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine insgesamt höhere Bedeckung. Die Verzögerung der Oxidation von CO zu CO_2 durch die Temperaturerniedrigung kann hierfür die Ursache sein. Im Rücklauf zeigt sich, dass der erneute Anstieg der CO_l -Bedeckung bei geringerer Temperatur ein geringeres Onset-Potential besitzt. Die Akkumulierung der CO_l -Spezies steigt bei geringerer Temperatur auf einen größeren Anteil im Vergleich zu der Messung bei Raumtemperatur. Die Bedeckung an CO_b -Spezies ist im Rücklauf relativ unabhängig von der Temperatur. Insgesamt zeigt die Messung mit verringerter Temperatur, dass vor allem die Weiteroxidation des CO zu CO_2 durch die Temperaturveränderung beeinflusst wird.

Analog der Messungen bei Raumtemperatur werden auch potentiostatische Messungen bei einer Temperatur von $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die daraus resultierenden Strom-Zeit-Kurven und IR-Spektren sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Die CA-Messungen wurden bei drei verschiedenen Potentialen aufgenommen, $0,77\text{ V}$ vs. RHE, $0,97\text{ V}$ vs. RHE und $1,17\text{ V}$ vs. RHE. Alle drei Strom-Zeit-Kurven weisen einen Stromverlust mit der Zeit auf. Sie unterscheiden sich jedoch stark hinsichtlich der Art des Stromabfalls. Die Kurve der Messung bei $0,77\text{ V}$ vs. RHE verläuft über den gesamten Messzeitraum mit einem gemäßigten Abfall. Im Vergleich weist die Messung bei $0,97\text{ V}$ vs. RHE im Anfangsbereich einen etwas stärkeren Abfall auf, bevor die Kurve nach ca. 50 s stark einbricht und der Messwert fast auf Null fällt. Die Messung bei dem Potential von $1,17\text{ V}$ vs. RHE fällt direkt zu Messbeginn auf einen Wert nahe der Nullstromlinie und verläuft anschließend mit einem

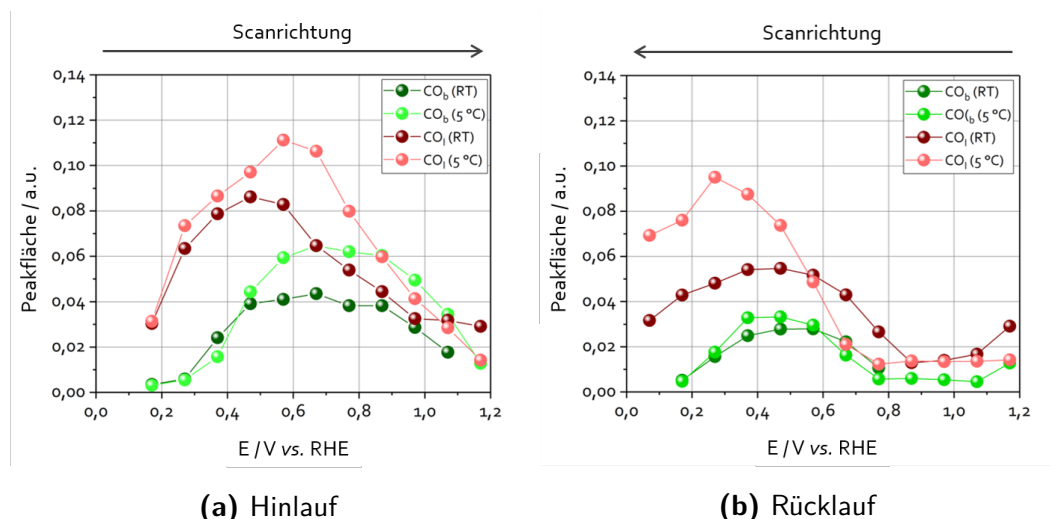


Abbildung 6.24. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO_{ad} Spezies gegen das Potential bei 278 K und 293 K im Vergleich.

flacheren kontinuierlichem Abfall weiter. Die zugehörigen IR-Spektren zeigen alle zwei Banden, welche den schon diskutierten CO-Spezies zugeordnet werden können. Analog der Messung bei Raumtemperatur zeigt sich auch hier die Relation zwischen Bandenposition und Verlauf der CA-Kurve. Der Stromabfall geht direkt mit der Verschiebung der Absorptionsbanden der beiden CO-Spezies einher.

Einfluss deuterierter Substanzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Neben der Verlangsamung der Kinetik durch eine Temperaturniedrigung gibt es noch weitere Methoden, um einen Einfluss auf die Kinetik auszuüben, damit eventuell weitere Spezies im Verlauf der Reaktion detektiert und identifiziert werden können. Eine Methode ist der Einsatz von deuterierten Molekülen. Dabei wird der kinetische Isotopieeffekt genutzt, der in diesem Fall die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Austausch von Wasserstoffatomen gegen Deuterium beschreibt [156]. Aufgrund der veränderten Masse wird die Nullpunktschwingungsenergie beeinflusst und durch die Deuterierung herabgesetzt. Daraus folgt eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie, so dass die stattfindenden Reaktionen dementsprechend bei gleicher Temperatur deutlich langsamer ablaufen. Voraussetzung dafür ist, dass die deuterierte Verbindung durch einen Bindungsbruch an der Reaktion beteiligt ist.

Für die folgenden Messungen wurden vollständig deuterierte Verbindungen verwendet. Somit sind alle Wasserstoffatome der Anfangsmoleküle (Methanol, Wasser und Natriumhydroxid) durch Deuterium ersetzt. Die dynamische CV-Messung lässt auch durch die vollständige Deuterierung nur die Detektion der CO-Spezies zu. Die Banden sind im Vergleich zur Messung mit einer undeuterierten Lösung zu nied-

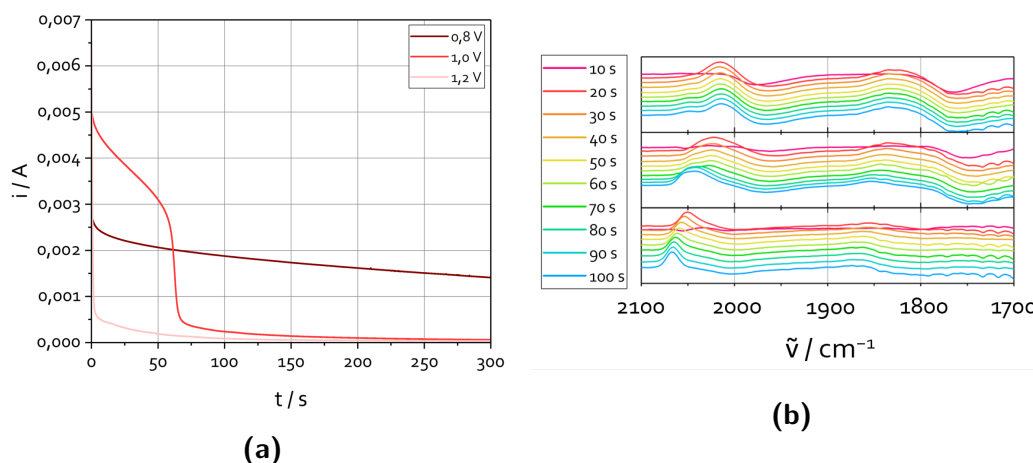


Abbildung 6.25. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung aufgenommen bei drei unterschiedlichen Potentialen (0,77, 0,97 und 1,17 V vs. RHE). Pt-Film auf Silizium, $T = 278$ K, (b) Die korrespondierenden *in situ* EC-SEIRAS Spektren.

Tabelle 6.5. Bandenposition der beiden CO-Spezies unter Nutzung einer vollständig deuterierten und undeuterierten Lösung.

	CO _b / cm^{-1}	CO _i / cm^{-1}
CH ₃ OH, NaOH, H ₂ O	1800	1990
CD ₃ OD, NaOD, D ₂ O	1740	1940

rigeren Frequenzen verschoben (Tab. 6.5). Diese Verschiebung beruht vermutlich auf der Verwendung des deuterierten Lösungsmittels (Wasser). Durch die Verwendung von D₂O verändert sich die Umgebung. Diese Änderung kann abweichende Schwingungsfrequenzen der Bindungen innerhalb der organischen Moleküle bewirken.

Auf Basis der CV-Messung der vollständig deuterierten Lösung werden die entstehenden CO-Peakflächen ausgewertet und gegen das Potential aufgetragen (Abb. 6.26). Zu Vergleichszwecken sind die Werte der Messung der undeuterierten Lösung mit in den Graphen eingezeichnet. Das Auftreten und der Verlauf der Bedeckung der brückengebundene CO-Spezies weist bei geringen Potentialen geringere Unterschiede zwischen den beiden Messungen auf. Bei Potentialen über 0,7 V vs. RHE nimmt die Bedeckung in der deuterierten Lösung deutlich flacher ab als in dem undeutertem System. Die CO_i-Bedeckung unterscheidet sich sehr stark hinsichtlich der Deuterierung der Edukte und des Lösungsmittels. Unter Verwendung deuterierter Substanzen nimmt die Bedeckung kontinuierlich über den gesamten Potentialbereich geringfügig zu, sie ist zusätzlich deutlich geringer als bei der Messung der undeuterierten Lösung. Die Deuterierung der Substanzen be-

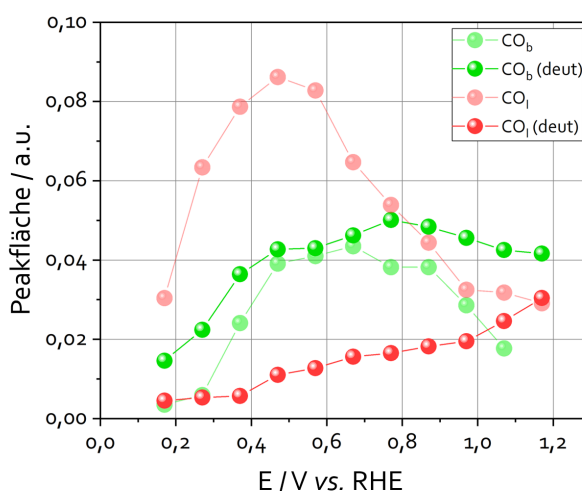


Abbildung 6.26. Die integrierten Bandenintensitäten der zwei detektierten CO_{ad} Spezies, CO_{I} und CO_{b} , gegen das Potential einer 0,1 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung im Vergleich zu einer Lösung, bei der alle Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind (NaOD, CD_3OD , D_2O). Pt-Film auf Silizium, $T = 293 \text{ K}$.

günstigt die Entstehung der brückengebundenen Spezies gegenüber dem linear an das Platin gebundenen Molekül.

Wie bei der Diskussion der undeuterierten Lösung erläutert, kann das Verhältnis zwischen linear und brückengebundenem CO ein Indiz für den Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche sein. Demnach liegt bei der vollständig deuterierten Lösung eine deutlich geringere Gesamtbedeckung als bei der Verwendung der undeuterierten Substanzen vor, da hier die brückengebundene Form überwiegt.

Die potentiostatische Untersuchung des deuterierten Systems wird bei drei verschiedenen Potentialen durchgeführt (0,57 V vs. RHE, 0,77 V vs. RHE und 0,97 V vs. RHE). Die dabei aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven, sowie die korrespondierenden IR-Spektren der ersten 100 s sind in Abbildung 6.27 veranschaulicht. Die Strom-Zeit-Kurve verläuft für alle Potentiale ähnlich, dem zu Beginn stattfindenden größeren Stromverlust folgt ein flacherer Abfall, der über den gesamten Messzeitraum erfolgt. Der anfängliche Stromverlust ist am höchsten, wenn ein hohes Potential angelegt wird (0,97 V vs. RHE). Hinsichtlich der absoluten Werte zeigt die Messung bei 0,77 V vs. RHE nach 100 s die höchsten Stromwerte, gefolgt von der Messung bei 0,97 V vs. RHE.

Die IR-Spektren zeigen für alle Potentiale die beiden CO-Banden. Zusätzlich findet sich beim geringen Potential (0,57 V vs. RHE) eine weitere, schwache Bande bei 1440 cm^{-1} . Dieser Bereich ist charakteristisch für CH- bzw. CD-Schwingungen. Andererseits findet sich in der Literatur für Carbonationen ein Referenzwert von 1440 cm^{-1} [195]. Eine genaue Identifizierung ist daher anhand dieser einen Bande

nicht möglich. Jedoch ist festzuhalten, dass bei diesen Bedingungen ein weiteres Adsorbat auf der Oberfläche vorliegt, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Die Erhöhung des Potentials führt zu einer deutlichen Abschwächung dieser Bande, bei einem Potential von 0,97 V vs. RHE ist sie schon nicht mehr detektierbar. Die neue Adsorbatspezies ist somit vor allem bei geringen Potentialen vorzufinden. Carbonationen können theoretisch bei dem vorliegenden Potential von 0,57 V vs. RHE entstehen. Jedoch sollte die Menge an Carbonationen bei höheren Potentialen zunehmen, da dies das Endprodukt der Reaktion ist, und daher nicht wie durch die EC-SEIRAS-Messung impliziert abnehmen. Unter der Annahme, dass die Bande von Carbonationen stammt, ist eine mögliche Erklärung das Auftreten einer lokalen pH-Wert Verschiebung. Diese führt mit zunehmender Zeit zu einer präferierten Bildung an Hydrogencarbonationen. Alternativ kann die auftretende IR-Bande auch auf einer Intermediatspezies beruhen, welche bei hohen Potentialen oxidiert wird und daher die Bandenintensität mit steigendem Potential abnimmt. Hierbei wären vor allem Ameisensäure bzw. Formiat oder Formaldehyd wahrscheinliche Kandidaten.

In einer weiteren potentiostatischen Messreihe werden die Substanzen nur teilweise durch ihre Isotopenverbindung ausgetauscht. Methanol und Wasser verbleiben in der deuterierten Form, das NaOH liegt in undeuterierter Form vor. Dabei ist zu beachten, dass sich während der Messzeit die Wasserstoffatome des NaOH mit den Deuteriumatomen der beiden anderen Substanzen austauschen können und sich nach einer gegebenen Zeit ein Gleichgewicht einstellt, bei dem alle drei Substanzen zum Teil deuteriert vorliegen. Die Strom-Zeit-Kurven und die dazugehörigen IR-Spektren sind in Abbildung 6.28 zu finden. Der Abfall verläuft bei allen Potentialen analog der Messung mit vollständiger Deuterierung. Jedoch sind die Stromwerte zu Beginn der Messung in der teilweise deuterierten Lösung etwa doppelt so hoch wie bei der Messung mit der vollständig deuterierten Lösung. Die Zugabe von NaOD anstelle von NaOH beeinflusst die resultierende Stromstärke sehr stark. Die durch das NaOD langsamere Kinetik belegt die Beteiligung der Hydroxidionen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Diese Unterschiede der Stromstärke belegen ebenfalls die Teilnahme der OH⁻-Ionen, die im Alkalischen aus dem Elektrolyten und nicht von dem Wasser stammen, was auch in der Literatur beschrieben wird [53]. Insgesamt betrachtet beeinflusst der Austausch der Wasserstoffatome gegen Deuterium beim NaOH die ablaufenden Prozesse hauptsächlich in der umgesetzten Menge, aber zeigt keine großen Auswirkungen auf den Reaktionsmechanismus.

6.7.4. Zwischenfazit

Die Kombination von CV und FTIR identifiziert im Verlauf der alkalischen Methanoloxidation zwei auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte CO-Spezies, welche sich schon vor Beginn der Stromdetektion auf der Oberfläche ansammeln. Dies

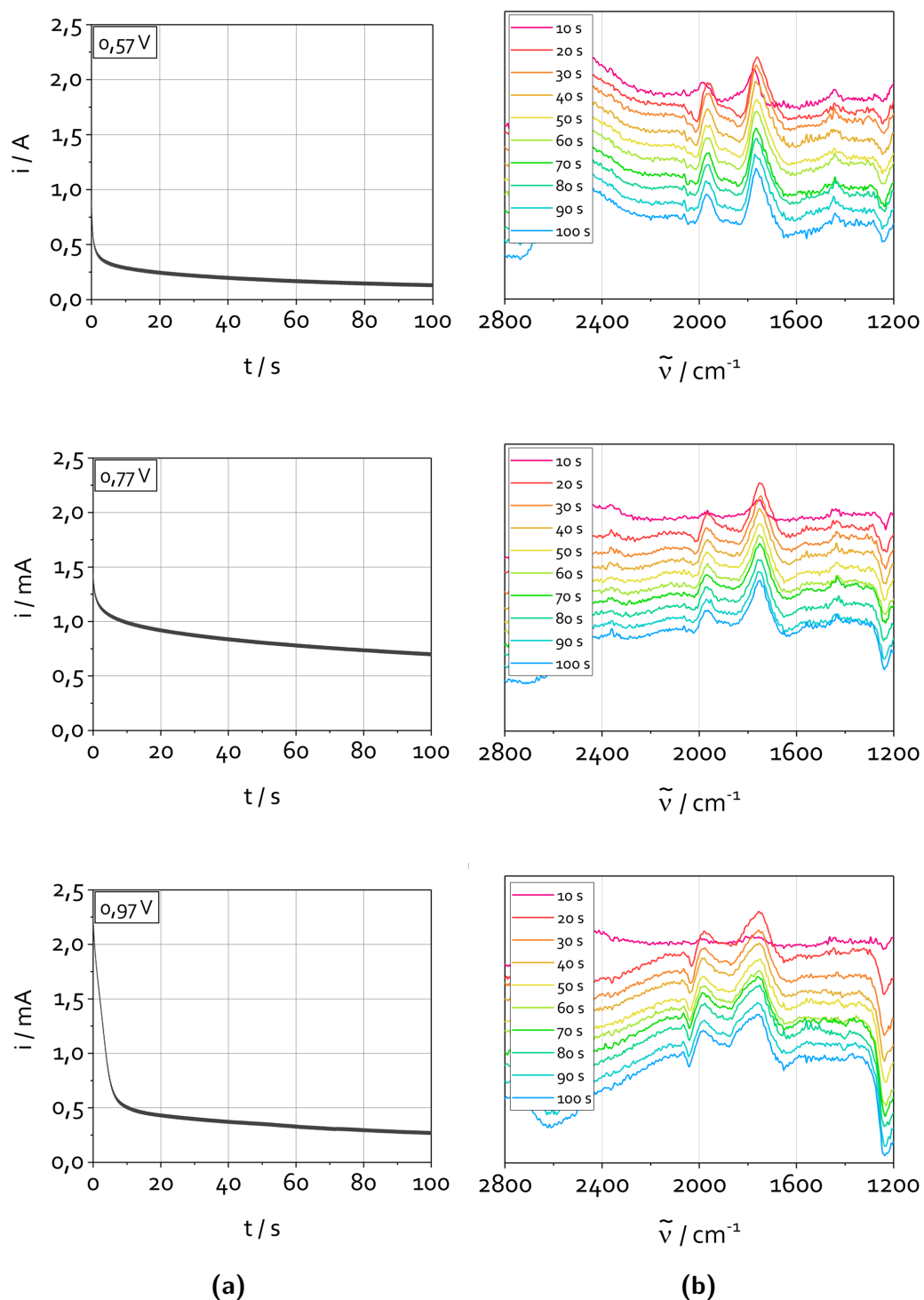


Abbildung 6.27. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOD + 0,1 M CD₃OD Lösung in D₂O aufgenommen bei drei verschiedenen Potentialen (0,57, 0,77 und 0,97 V vs. RHE). Pt-Film auf Silizium, T = 293 K, (b) Korrespondierende *in situ* EC-SEIRAS Spektren.

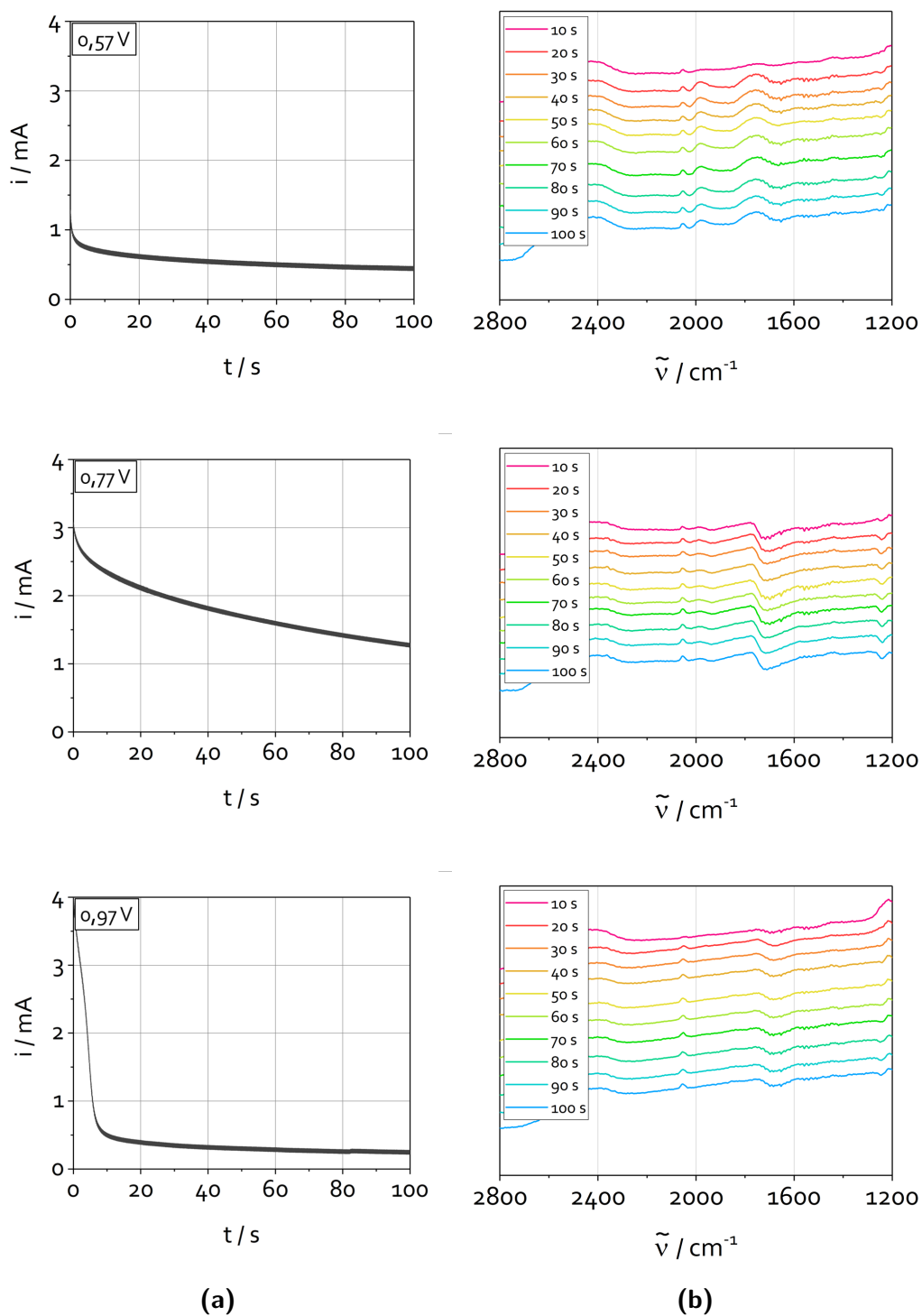


Abbildung 6.28. (a) Strom-Zeit-Kurven einer 0,1 M NaOH + 0,1 M CD_3OD Lösung in D_2O aufgenommen bei drei verschiedenen Potentialen (0,57, 0,77 und 0,97 V vs. RHE). Pt-Film, $T = 293 \text{ K}$, (b) Korrespondierende *in situ* EC-SEIRAS Spektren

wird durch die Dehydrierung des Methanols erklärbar. Mit Beginn des Strompeaks nimmt die CO-Bedeckung ab, über den LANGMUIR-HINSHAW-Mechanismus werden die Moleküle durch adsorbiertes Hydroxid weiteroxidiert. Im Rücklauf der CV-Messung zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier steigt die CO-Detektion mit dem Onset an. Dies zeigt, dass die Platinoberfläche bei hohen Potentialen nicht für die Methanoloxidation zur Verfügung steht.

Die CA-Messungen lassen ebenfalls nur die Detektion der beiden CO-Spezies zu. Die Bedeckung der Spezies ist unabhängig der Zeit. Somit wirken die CO-Verbindungen bei den untersuchten Potentialen nicht direkt als Katalysatortgift. Sie bedecken zwar die Oberfläche, aber vermehren sich nicht auf dieser.

Der Versuch einer erzwungenen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, um weitere Intermediate zu detektieren, wird mit der Reduzierung der Temperatur und dem Einsatz deuterierter Substanzen durchgeführt. Beide Ansätze zeigen durch eine verringerte Oberflächenbedeckung an CO eine Veränderung hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Jedoch kann nur bei potentiostatischen Messungen unter Verwendung vollständig deuterierter Verbindungen eine neue Bande detektiert werden. Auf Grund der Lage und des Potentialverhaltens dieser Bande kann sie einem weiteren Intermediat mit Kohlenstoffbindung zugeordnet werden. Jedoch kann nicht genau definiert werden, um welches Intermediat es sich dabei genau handelt.

6.8. Spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd¹

Die Oxidation des Methanols verläuft wie im vorherigen Kapitel beschrieben über eine Dehydrierung, wobei die Wasserstoffe nacheinander abgespalten werden. Zuerst wird das Wasserstoffatom, welches Teil der OH-Gruppe ist, entfernt. Anschließend folgen die drei CH-Wasserstoffe [33]. Nach der Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen liegt Formaldehyd (CH_2O) auf der Katalysatoroberfläche vor.

Formaldehyd kann *ex situ* mittels verschiedener Analysemethoden detektiert werden. Zur Konzentrationsbestimmung bietet sich unter anderem die Detektion mittels HPLC an, da diese Technik es ermöglicht mehrere Spezies zu detektieren [196, 197]. Nachteilig erweist sich der Aufwand für die Evaluierung der nötigen, individuellen Methode. Des weiteren erschwert der hohe pH-Wert die Durchführung, da die meisten Säulen für hohe alkalische Medien ungeeignet sind.

Eine weitere Möglichkeit die Formaldehydmenge in einer Lösung zu ermitteln, ist die Analyse mittels der NASH-Methode. Die NASH-Methode ist eine etablierte Technik zum Nachweis von Formaldehyd in biologischem Material wie Speichel,

¹Teile dieses Kapitels wurden vorab veröffentlicht: Haisch, T.; Kubannek, F.; Haisch, C.; Bahnmann, D. W.; Krewer, U., *Electrochem. Commun.*, **2019**, 102, 57–62

Urin, Atemluft aber auch Gewässern [198–202]. In Verbindung mit elektrochemischen Messungen der alkalischen MOR ist sie bislang noch nicht dokumentiert worden. Untersuchungen in einem sauren Elektrolyten oder aus dem Bereich der Photokatalyse zeigen die Tauglichkeit der Methode für die Detektion von Formaldehyd, welches als Intermediat der MOR auftritt [203–206]. Ein Vorteil der Methode ist, dass andere Substanzen den Nachweis nicht bedeutend stören und mithilfe einer Kalibrierung (Anhang E.2) auch quantitative Aussagen möglich sind. Nachteilig ist die *ex situ* Charakteristik der Methode.

6.8.1. Formaldehydgehalt in der Lösung unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit

Für die in Kapitel 6.2.2 beschriebene Abweichung des Stromverhaltens einer RDE von der Rotation wird vermutet, dass der Abtransport von Reaktionsintermediaten mit Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit zunimmt und daraus folgend der Strom sinkt [53, 54, 133]. Im Rahmen dieser Arbeit werden potentiostatische CA-Messungen bei drei verschiedenen Rotationsraten durchgeführt und nach definierten Zeitintervallen (300 s, 900 s und 3600 s) eine Probe aus der Bulklösung entnommen und die Formaldehydkonzentration in der Lösung bestimmt.

In Abbildung 6.29 sind die Fluoreszenzspektren der drei untersuchten Rotationsgeschwindigkeiten (0 rpm, 400 rpm, 1600 rpm) für die drei Messzeitpunkte dargestellt. Für alle drei Rotationsgeschwindigkeiten zeigt sich, dass sowohl die Intensität als auch die Peakfläche der DDL Bande bei 510 nm mit zunehmender Reaktionszeit ansteigt. Die Integration der DDL-Peakfläche bei 510 nm liefert unter Berücksichtigung der Kalibrierkurve (Anh. E.2) und des Reaktionsvolumens die Menge an Formaldehyd (Abb. 6.30b). Nach einer Reaktionszeit von 300 s liegt die Formaldehydkonzentration bei einer Rotation von 0 rpm etwas höher als bei 400 rpm, wohingegen bei längerer Dauer die Formaldehydkonzentration bei 400 rpm über den Werten der 0 rpm Messung liegt. Leichte Abweichungen in den Tendenzen stammen aus der Art der Probenentnahme und der Vermischung der Bulklösung, welche geringfügige Unterschiede aufweisen kann. Die Formaldehydkonzentration bei der Messung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm ist zu jedem gemessenen Zeitpunkt jeweils deutlich höher als bei den beiden geringeren Geschwindigkeiten.

Aus der Konzentration des Formaldehyds kann über das 2. FARADAY'sche Gesetz die Ladung ermittelt werden, welche durch die Produktion des Formaldehyds im Laufe der Gesamtreaktion entsteht.

$$Q_{CH_2O}(t) = n \cdot z \cdot F = c_{CH_2O} \cdot V \cdot 2 \cdot F \quad (6.15)$$

Dabei ist Q die Ladung, n die Stoffmenge, z die Anzahl der teilnehmende Elektronen und F die FARADAY-Konstante. Parallel dazu kann aus der Strom-Zeit-Kurve

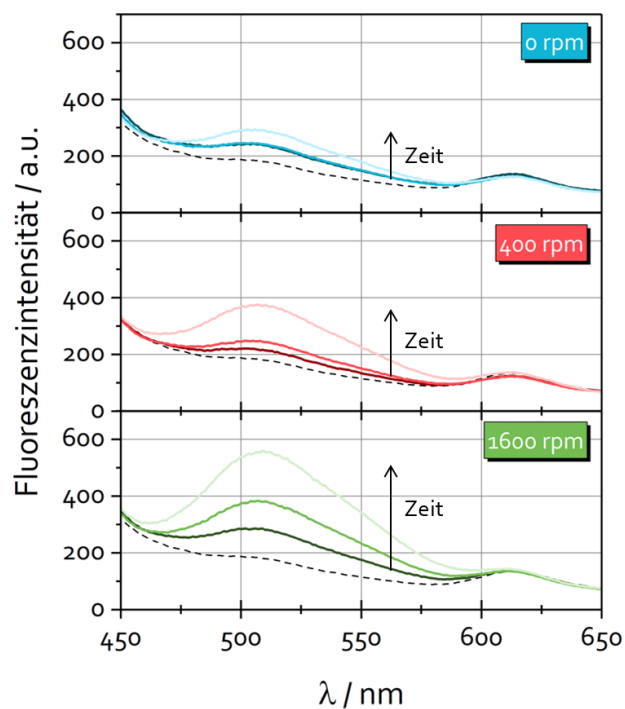


Abbildung 6.29. Fluoreszenzspektren von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL). Die Proben stammen von chronoamperometrischen Messungen bei 0,71 V vs. RHE einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei Raumtemperatur unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Pt-RDE und werden nach 5 min, 15 min und 60 min aus der Lösung entnommen. Die Basislinie (gestrichelt) stammt von einer Blindprobe der untersuchten Lösung.

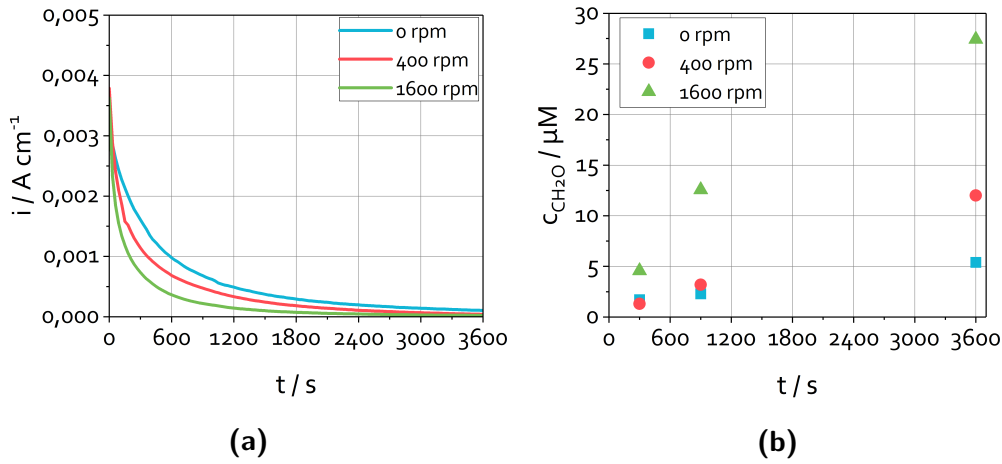


Abbildung 6.30. (a) Strom-Zeit-Kurve einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit, aufgenommen bei einem konstanten Potential von 0,71 V vs. RHE für 3600 s. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, (b) Die aus der Fluoreszenzspektroskopie resultierenden Formaldehydkonzentrationen gegen die Zeit.

(Abb. 6.30a) durch die Integration der Fläche zwischen Strom und Zeit die gesamte Ladungsmenge (Q_{tot}) zu verschiedenen Zeitpunkten berechnet werden.

$$Q_{\text{tot}} = \int_{t_0}^t I(t) dt \quad (6.16)$$

Es wird die Annahme getroffen, dass die gesamte Ladungsmenge gleich der Summe der Ladung von der unvollständigen Oxidation zu Formaldehyd und der vollständigen Oxidation zu CO_3^{2-} entspricht. Nebenreaktionen und alternative Reaktionspfade werden hierbei vernachlässigt. Eine mögliche Nebenreaktion könnte die Formaldehyddisproportionierung zu Format und Methanol nach einer CANNIZZARO-Typ-Reaktion sein [207]. Das Auftreten einer solchen Reaktion führt zu einer Unterschätzung der Formaldehydmenge. Aus den beiden Ladungsmengen ($Q_{\text{CH}_2\text{O}}$ und Q_{tot}) kann die FARADAY'sche Effizienz der vollständigen Methanoloxidation zu CO_2 (η_f) berechnet werden.

$$\eta_f = 1 - \frac{Q_{\text{CH}_2\text{O}}}{Q_{\text{tot}}} \quad (6.17)$$

Als Berechnungsgrundlage stellt die Desorption von Formaldehyd die einzige Quelle für einen Ladungsverlust dar. Aufgrund der geringeren Elektronenzahl der Formaldehydbildung im Vergleich zur vollständigen Oxidation des Methanols, ergibt sich ein Stromverlust. Die berechnete Ladung aufgrund der Formaldehydproduktion sowie die FARADAY'schen Effizienzen für die vollständige Oxidation des Methanols sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Der bei der Messung aufgenommene Strom ist bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten geringer, gleichzeitig steigt die Formaldehydkonzentration an (Abb. 6.30b). Infolgedessen nimmt der Anteil der Ladung,

Tabelle 6.6. Übersicht der Ladungsmengen aus der Formaldehydproduktion und die FARADAY'sche Effizienzen für die vollständige Oxidation des Methanols zu CO_2 .
Standard: 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm.
Die kursiv gedruckten Angaben beziehen sich auf den Parameter, der bei der jeweiligen messung verändert wurde.

	300 s		900 s		3600 s	
	$Q_{\text{CH}_2\text{O}}$ / mC	η_f / %	$Q_{\text{CH}_2\text{O}}$ / mC	η_f / %	$Q_{\text{CH}_2\text{O}}$ / mC	η_f / %
Standard	3,8	96,5	9,0	95,4	32,4	89,3
<i>0 rpm</i>	5,0	96,2	6,6	97,4	14,6	96,6
<i>1600 rpm</i>	13,3	83,7	35,6	71,8	74,8	50,3
<i>0,1 M NaOH</i>	6,9	87,7	19,8	74,3	68,2	19,0
<i>0,1 M MeOH</i>	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0
<i>0,5 M Na₂CO₃</i>	10,7	85,9	31,0	75,4	81,1	54,6

welcher auf der Formaldehydproduktion beruht, mit der Rotationsgeschwindigkeit stark zu. Im vorliegenden System stammt nach 3600 s bei einer Rotation von 1600 rpm die Hälfte der Ladung von der Oxidation zu Formaldehyd. Bei einer Rotation von 400 rpm beträgt die Effizienz der MOR 89,3 % und bei keiner Rotation der Elektrode erhöht sich der Wert auf 96,6 %. Damit zeigt sich eindeutig der starke Einfluss der Rotation auf den Reaktionsablauf. Die mit der Geschwindigkeit der Rotation steigenden Verluste aufgrund des Formaldehyds können das divergierende Verhalten hinsichtlich der Rotationsabhängigkeit des Stroms erklären.

6.8.2. Formaldehydgehalt in der Lösung unter Variation der Eduktkonzentrationen

Neben der Analyse der Formaldehydkonzentration in Hinblick auf die Rotationsabhängigkeit des Systems, lässt sich die Methode auch zur Analyse anderer Parameter anwenden. Im Folgenden wird die Reduzierung der Elektrolyt- und Methanolkonzentration untersucht. In Abbildung 6.31a ist die Formaldehydkonzentration der MOR in einer alkalischen Lösung unter Variation der NaOH-Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit gezeigt. Es werden zwei verschiedene Elektrolytkonzentrationen verwendet: 0,5 M (pH: 13,7) und 0,1 M (pH: 13,0). Die absoluten Ladungswerte der resultierenden Formaldehydkonzentration sowie die FARADAY'schen Effizienzen für die Bildung von CO_2 finden sich in Tabelle 6.6. Die detektierte Menge an Formaldehyd verdoppelt sich in etwa bei der Reduzierung der NaOH-Konzentration von 0,5 M auf 0,1 M. Eine geringe NaOH-Konzentration forciert folglich die Menge an Formaldehyd in der Bulklösung. Möglicherweise nimmt

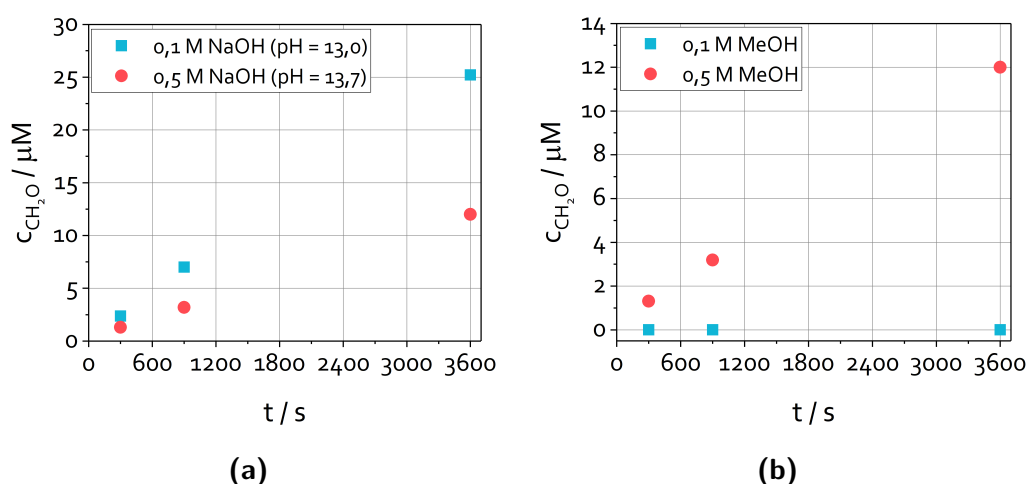


Abbildung 6.31. Die aus den Fluoreszenzspektren enthaltenen Formaldehydkonzentrationen in der Bulklösung einer alkalischen Methanollösung unter Variation der (a) Hydroxid- und (b) Methanolkonzentration während einer chronoamperometrischen Messung bei 0,71 V vs. RHE. Pt-RDE, T = 293 K, $f_{\text{rot}} = 400$ rpm.

die Reaktionsrate bezüglich der vollständigen Oxidation ab, da nur eine ungenügende Anzahl an Hydroxidionen für den weiteren Verlauf der Oxidation auf der Katalysatoroberfläche zur Verfügung stehen. Eine geringere Menge an OH^- -Ionen resultiert in einer geringeren Menge an adsorbiertem OH. Alternativ kann auch das Verhältnis zwischen Methanolkolekülen und Hydroxidionen ausschlaggebend sein, so dass die Oberflächenbedeckung des Methanols in diesem Fall zu hoch für die Anzahl der adsorbierten OH^- -Ionen ist. Eine zu hohe Methanol-Oberflächenbedeckung verringert zeitgleich die Adsorption weiterer OH^- -Ionen. Der in beiden Fällen vorliegende Mangel an OH^- -Ionen resultiert in einem Stopp der Reaktion auf der Stufe des Formaldehyds und einer steigenden Bedeckung von HCHO auf der Katalysatoroberfläche. Zum Ausgleich des Gleichgewichtes zwischen Ad- und Desorption wird die Menge an Formaldehyd in der Lösung dabei erhöht. Des weiteren können auch auftretende Nebenreaktionen wie die Disproportionierung von Formaldehyd einen Anteil beitragen. Höhere pH-Werte vereinfachen diese Reaktion und reduzieren auf diese Weise die detektierte Menge.

Des Weiteren wird auch der Einfluss der Methanolkonzentration auf das Vorhandensein von Formaldehyd in der Messlösung untersucht. Die Gegenüberstellung der zeitlich detektierten Menge an Formaldehyd für die beiden untersuchten Methanolkonzentrationen (0,5 M und 0,1 M) ist in Abbildung 6.31b zu sehen. Für die geringere Methanolkonzentration weicht die DDL-Bande zu keinem Zeitpunkt von der Blindprobe ab (Anhang E.3). Es wird somit kein Formaldehyd in der Lösung detektiert. Die Reduzierung der Methanolkonzentration von 0,5 M auf 0,1 M führt somit zu einer drastischen Senkung der Formaldehydproduktion bzw. der detek-

tierten Menge in der Bulklösung. Es ist anzunehmen, dass der Überschuss an OH^- -Ionen ausreichend ist, um die entstehenden adsorbierten Formaldehydmoleküle auf der Oberfläche direkt weiter zu oxidieren.

In einer letzten Messreihe wird das System unter Leerlaufspannung (OCV) untersucht. Die Analyse des entstandenen DDL ergibt einen leichten Unterschied zur Blindprobe nach 3600 s. Etwa $1\text{ }\mu\text{M}$ an Formaldehyd wird in der Bulklösung nachgewiesen. Im stromlosen Zustand findet die MOR nicht statt, jedoch weist die Methanoladsorption einen dissoziativen Charakter auf. Dabei brechen Bindungen innerhalb des Adsorbats auf, das Methanol zersetzt sich mittels Dehydrierung zu neuen Komponenten. Der Nachweis des Formaldehyds im stromlosen Zustand beweist, dass die Bildung von Formaldehyd ein Zwischenschritt der Dehydrierung ist.

6.8.3. Cyclovoltammetrische Untersuchung der alkalischen Formaldehydoxidation

Die Untersuchung der Formaldehydkonzentration in der Lösung bei unterschiedlichen Eduktkonzentrationen zeigt, dass bei einer geringeren Menge an Hydroxidionen eine größere Menge an Formaldehyd detektiert werden kann. Die Messung der Formaldehydkonzentration bei verschiedenen Rotationen ergibt, dass das in der Lösung gefundene Formaldehyd einen Verlustfaktor für den resultierende Strom darstellt. Da jedoch bei den potentiodynamischen Messungen die Verringerung der NaOH-Konzentration zu einer Erhöhung des Stroms führt, scheinen diese Ergebnisse widersprüchlich zu sein. Daher wird in einer weiteren Messung die CV-Kurve einer alkalischen Formaldehydlösung aufgenommen, um diese Gegensätzlichkeit zu untersuchen.

Der Vergleich der CV-Kurven der Methanol- und Formaldehydoxidation an einem Pt-Katalysator zeigt, dass die Formaldehydoxidation Stromdichten erreicht, die 40x größer sind als bei der MOR (Abb. 6.32) [109, 208]. Dies würde erklären, wieso die höhere Formaldehydmenge in der Lösung bei der geringen Hydroxidkonzentration auch zu höheren Strömen führt. Die Unterschiede zu der Analyse der Formaldehydkonzentration bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten können auf diese Weise jedoch nicht erfasst werden. Die Ursache dieser Abweichung könnte in der Probenentnahme liegen, welche relativ nah an der Elektrodenoberfläche durchgeführt werden. Durch die Rotation der Elektrode wird besonders bei hohen Geschwindigkeiten auch die gesamte Lösung gerührt, so dass eine bessere Vermischung abläuft. Die an der Elektrodenoberfläche entstandenen Formaldehydmoleküle verteilen sich somit bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten in einem größeren Volumen.

Die Tatsache, dass Formaldehyd, welches ein Intermediat der Methanoloxidation ist, deutlich höhere Ströme bereitstellt führt zu einer weiteren Fragestellung. Ver-

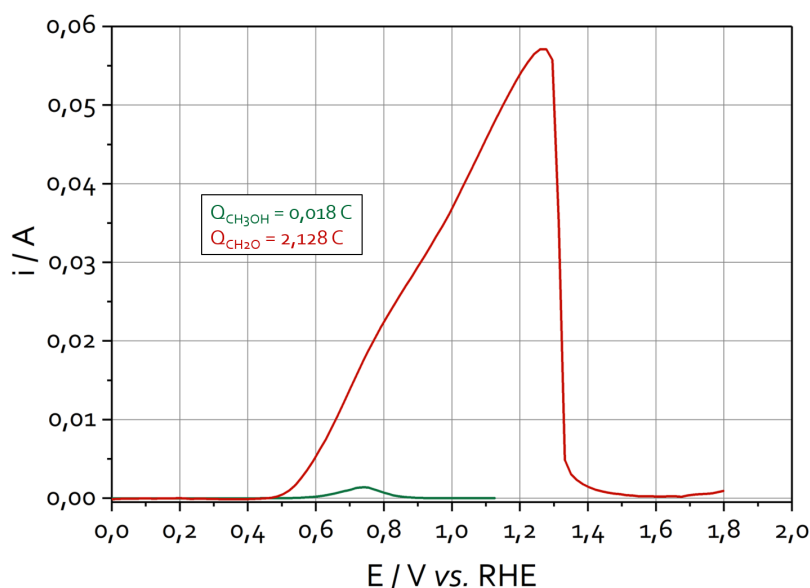


Abbildung 6.32. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung (grün) und einer 1,0 M NaOH + 1,0 M HCHO Lösung an einer Pt-RDE bei Raumtemperatur mit $f_{\text{rot}} = 400$ rpm.

läuft die Formaldehydoxidation über einen anderen Reaktionsweg als die Methanoloxidation oder liegt die Ursache der starken Stromunterschiede ausschließlich in den Schritten bis zur Formaldehydbildung. Wird die maximale Anzahl an austauschbaren Elektronen der vollständigen Oxidation berücksichtigt, zeigt sich, dass Formaldehyd maximal vier Elektronen pro Molekül abgeben kann, wohingegen dem Methanol sechs zur Verfügung stehen.

Um die unterschiedlichen Stromdichten resultierend aus der Elektrooxidation von Methanol und Formaldehyd besser zu verstehen, wird im Folgenden der Mechanismus der Formaldehydoxidation spezifiziert. In der Literatur finden sich vor allem Erklärungen des Mechanismus der Formaldehydoxidation in einem sauren Elektrolyten. Da in einer 1 M H_2SO_4 Lösung jedoch der gleiche Effekt auftritt, dass die Stromdichte der Formaldehydoxidation erheblich größer ist als bei der MOR, werden auch die Ergebnisse des Mechanismus im Sauren berücksichtigt. [109]. Bei der Adsorption von Formaldehyd auf Platin in einer sauren Umgebung konnte ähnlich wie bei der Methanoladsorption festgestellt werden, dass eine Chemisorption von CO in Folge der Dehydrierung von Formaldehyd auftritt [209–211]. OLIVI *et al.* fanden, dass neben der dissoziativen Adsorption zum CO auch noch Methylglykol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) gebildet wird [212]. AVRAMOV-IVIC *et al.* haben gezeigt, dass in einer alkalischen Lösung durch eine reversible nucleophile Addition eines Hydroxids an die Carbonylgruppe ein geminales Diol (CH_2HOO^-) entsteht, welches als elektroaktive Spezies fungiert und für die schwache Pt-Formaldehyd Bindung verantwortlich ist [213]. Als geschwindigkeitslimitierender Schritt wird bei der Formaldehydoxida-

tion die Oxidation des CO definiert, welche ebenfalls analog der MOR über adsorbierte Hydroxidionen abläuft [214]. Die Adsorption der Hydroxidionen wird auch bei der Formaldehydoxidation für den Beginn der Oxidation benötigt. Obwohl die Standardredoxpotentiale leicht voneinander abweichen ($E_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = +0,03 \text{ V vs. NHE}$, $E_{\text{CH}_2\text{O}}^0 = -0,11 \text{ V vs. NHE}$), liegt der Onset der Reaktionen im gleichen Bereich, dies deutet daraufhin, dass bei beiden Systemen, Methanol und Formaldehyd, der Start der Oxidation durch die Adsorption der OH^- -Ionen bewirkt wird [109].

Insgesamt betrachtet unterscheidet sich der Mechanismus der Formaldehydoxidation somit kaum von der MOR im Alkalischen. Zwar konnte bei der MOR das Methylglykol-Anion noch nicht nachgewiesen werden, aber dieses Anion wird wahrscheinlich nicht der einzige Grund für die erhöhte Umsetzung des Formaldehyds im Vergleich zum Methanol sein. Damit müsste die Ursache in Reaktionsschritten vor der Formaldehydbildung oder dem Vorhandensein von Methanol liegen. Die MOR beginnt mit der Adsorption von Methanol. Diese Adsorptionsrate ist gerade im geringeren Potentialbereich der Oxidation der geschwindigkeitslimitierende Schritt und könnte somit eine deutliche Verminderung der Stromdichte herbeiführen. Auch eine starke Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Methanalmolekülen kann einen reduzierten Strom erklären.

Eine weitere mögliche Erklärung ist das direkte Vorhandensein von Methanol in der Lösung. In der Industrie wird bei der Herstellung von Formaldehyd Methanol zugegeben, um die Carbonylgruppe des Formaldehyds vor einer weiteren Oxidation zu schützen. Das Formaldehyd reagiert dabei unter sauren oder alkalischen Bedingungen mit dem Methanol zu einem (Halb)Acetal. Diese Stabilisierung könnte somit sowohl bei der MOR im Säuren wie im Alkalischen auftreten, aber wird nicht bei der Formaldehydoxidation stattfinden.

6.8.4. Zwischenfazit

Anhand des von der Theorie abweichenden Zusammenhanges zwischen der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode und des resultierenden Stroms ist die Menge an Formaldehyd, einem Intermediat der Methanoloxidation, in der Lösung analysiert worden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge an Formaldehyd in der Lösung mit steigender Rotation zunimmt und die dadurch entstehenden Verluste an Reaktionsteilnehmern die Verringerung des Stroms erklären können.

Messungen beim OCV zeigen zudem ebenfalls eine geringe Menge an Formaldehyd in der Lösung und kräftigen die bisherige Vermutung, dass Methanol direkt adsorbiert und auch die Dehydrierung schon ohne Anlegen eines Potentials abläuft.

Die Variation der Eduktkonzentration zeigt, dass bei geringen Mengen an Methanol (0,1 M) kein Formaldehyd in der Lösung detektiert wird. Der Überschuss an OH_{ad} ist groß genug damit Formaldehyd direkt weiteroxidiert werden kann. Geringe NaOH-Konzentrationen (0,1 M) hingegen führen zu hohen Formaldehydmengen.

Die Menge an OH_{ad} scheint nicht ausreichend zur Oxidation aller vorliegender Kohlenstoffverbindungen zu sein. Jedoch ist bei diesen Messungen eine geringe Formaldehydmenge nicht direkt vorteilhaft, da die alkalische Formaldehydoxidation in deutlich höheren Stromdichten resultiert als die MOR.

7 | Deaktivierung des Platinkatalysators

7.1. Einleitung

Die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zeigen, dass die alkalische Methanoloxidation zumindest zum Teil über oberflächenadsorbierte Spezies verläuft. Ebenfalls wird deutlich, dass die auf der Katalysatoroberfläche stattfindenden Prozesse eine hohe Komplexität aufweisen. Dazu trägt auch der in dieser Arbeit verwendete Platin-Katalysator bei. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen und der vorhandenen Literatur wird daher in diesem Teil der Arbeit die Funktionalität des Katalysators untersucht. Gerade mögliche Deaktivierungen verringern die Tauglichkeit des Materials, geben aber gleichzeitig wichtige Informationen über Eigenschaften, welche alternative Katalysatoren aufweisen müssen.

7.2. Platinstabilität unter elektrochemischen Aspekten

Für die optimale Katalysatorwirkung darf das eingesetzte Material während der Reaktion oder allgemein in Kontakt mit dem vorliegenden Medium strukturell nicht verändert werden. In Abhängigkeit vom Potential und dem pH-Wert kann das im Rahmen dieser Arbeit als Arbeitselektrode eingesetzte Platinmetall jedoch modifiziert werden. Die thermodynamische Beziehung zwischen dem Zustand eines Metalls und dem Potential sowie dem pH-Wert wird in den POURBAIX-Diagrammen dargestellt [134]. Abbildung 7.1 zeigt das POURBAIX-Diagramm von Platin. Die eingezeichneten gestrichelten Linien markieren den Stabilitätsbereich von Wasser. Oberhalb bzw. unterhalb dieser Linien zersetzt sich Wasser aus thermodynamischer Sicht zu Sauerstoff und Wasserstoff. Verschiebungen durch z.B. Überspannungen werden in dem Diagramm nicht abgebildet.

In Tabelle 7.1 sind die theoretischen Übergänge von Platin in einer sauren Lösung zusammengefasst. Platin oxidiert in einer sauren, wässrigen Lösung ab einem Potential von 0,98 V vs. RHE zu Platinhydroxid $\text{Pt}(\text{OH})_2$ (Oxidationsstufe: $0 \rightarrow +\text{II}$). Eine Weiteroxidation zum 4-wertigen Platin in Platinoxid PtO_2 findet ab 1,045 V vs. RHE statt. Die Bildung von PtO_3 ab 2,00 V vs. RHE ($+\text{IV} \rightarrow +\text{VI}$) ist bislang nur theoretisch beschrieben, da dieses Platin(VI)-oxid instabil ist und wieder zu Platin(IV)-oxid und Wasser zerfällt.

Die im Alkalischen ablaufenden Prozesse der Platinzustände können auf die

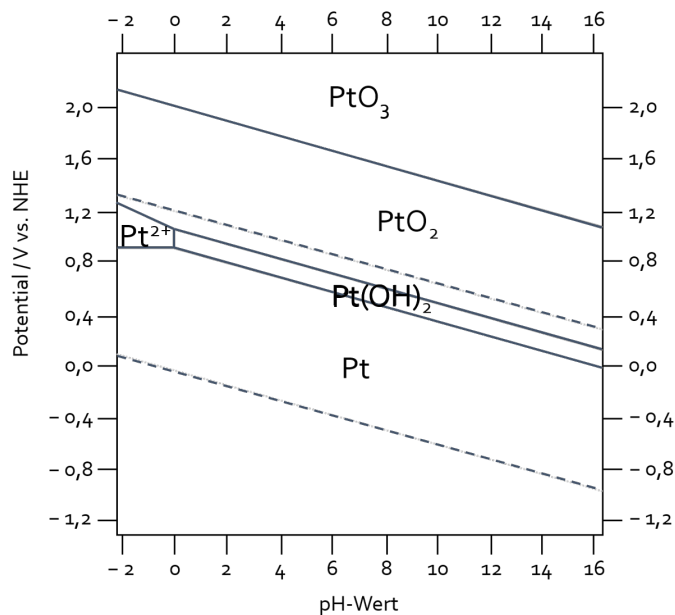


Abbildung 7.1. POURBAIX-Diagramm von Platin [134].

gleiche Art formuliert werden, wie für die ablaufenden Prozesse in einer sauren Umgebung (Tab. 7.2). Zusätzlich zu der Ausbildung der $\text{Pt}(\text{OH})_2$ -Spezies, welche unter anderem von MARKOVIC *et al.* beschrieben worden ist, gibt es Studien, die in dem gleichen pH-/Potentialbereich die Existenz einer PtO -Oxidschicht postulieren [34, 53, 57, 215]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird vorerst keine Differenzierung zwischen $\text{Pt}(\text{OH})_2$ und PtO getroffen. Beide Verbindungen treten im gleichen Potentialbereich auf und gelten als reversibel. Die Bezeichnung Platinoxid beinhaltet aufgrund der Vereinfachung im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die $\text{Pt}(\text{OH})_2$ -Spezies, auch wenn diese nomenklaturtechnisch als Platinhydroxid zu bezeichnen ist. Ein weiterer Unterschied zu dem sauren Elektrolyten ist die verbesserte Stabilität des Platins im alkalischen Medium, da nach POURBAIX keine Auflösung des Metalls wie im Sauren (Pt^{2+}) stattfindet. CHEREVKO *et al.* haben jedoch experimentell nachgewiesen, dass eine Platinauflösung auch in einem alkalischen

Tabelle 7.1. Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen in einem sauren Elektrolyten aus dem POURBAIX-Diagramm mit den zugehörigen Potentialen [134].

	Potential V vs. NHE
$\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E = 0,98 - 0,0591 \text{ pH}$
$\text{Pt}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PtO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E = 1,045 - 0,0591 \text{ pH}$
$\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E = 2,00 - 0,0591 \text{ pH}$

Elektrolyten auftreten kann. Daher ist bei experimentellen elektrochemischen Messungen darauf zu achten, dass bei hohen Potentialen ($E \text{ (V)} > 1,19 + \lg [\text{Pt}^{2+}]$) eine Platinauflösung bis zu 5 ng cm^{-1} pro Zyklus möglich ist [216].

7.3. Experimentelle Untersuchung der Platinoxidbildung

Die Untersuchung der Platinoxidbildung besteht aus vier experimentellen Segmenten. Im ersten Schritt werden potentiodynamische Cyclovoltammogramme unter der Variation des oberen Umkehrpotentials von einer methanolfreien und einer methanolhaltigen Lösung aufgenommen. Der Vergleich der resultierenden CV-Kurven liefert Informationen über die Korrelation zwischen den Prozessen, welche in Abhängigkeit vom Methanol auftreten. Die Variation des oberen Potentials ermöglicht die gezielte Untersuchung der stattfindenden Prozesse bei hohen Potentialen. Als nächstes wird das Peakstromverhältnis des Hin- und Rückpeaks unter der Variation verschiedener Parameter betrachtet. Wie in Kapitel 6.3.4 beschrieben, kann das Verhältnis Informationen über die Oxophilie des Katalysators geben.

Des weiteren wird das Startpotential variiert. Bei allen vorherigen dynamischen Messungen wird das Startpotential im niedrigen Potentialbereich gewählt und die Messung mit einem Scan in positiver Richtung begonnen. Die Verlegung des Startpotentials zu einem hohen Potential und einem folgenden Scan in negativer Richtung zeigt den Einfluss der Reaktionen, die während des Hinlaufs stattfinden, auf den Rücklauf der CV-Kurve.

Im letzten Teil wird ein chronoamperometrisches Doppelpulsprogramm auf die Methanoloxidation angewendet. Dabei wird ein konstantes Potential angelegt, wobei ein Potentialpuls vorgeschaltet wird, der die Platinoxidbildung unterschiedlich beeinflusst. Die resultierenden Strom-Zeit Kurven werden mit Kurven verglichen, bei denen keine Platinoxidbildung durch einen Vorpuls initiiert wird.

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wird die Dreielektroden-

Tabelle 7.2. Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen in einem alkalischen Elektrolyten aus dem POURBAIX-Diagramm mit den zugehörigen Potentialen [134].

	Potential V vs. NHE	Potential V vs. RHE
$\text{Pt} + 2 \text{ OH}^- \rightarrow \text{Pt(OH)}_2 + 2 \text{ e}^-$	$E = 0,153$	$E = 0,98$
$\text{Pt(OH)}_2 + 2 \text{ OH}^- \rightarrow \text{PtO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$E = 0,218$	$E = 1,045$
$\text{PtO}_2 + 2 \text{ OH}^- \rightarrow \text{PtO}_3 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$E = 1,173$	$E = 2,00$

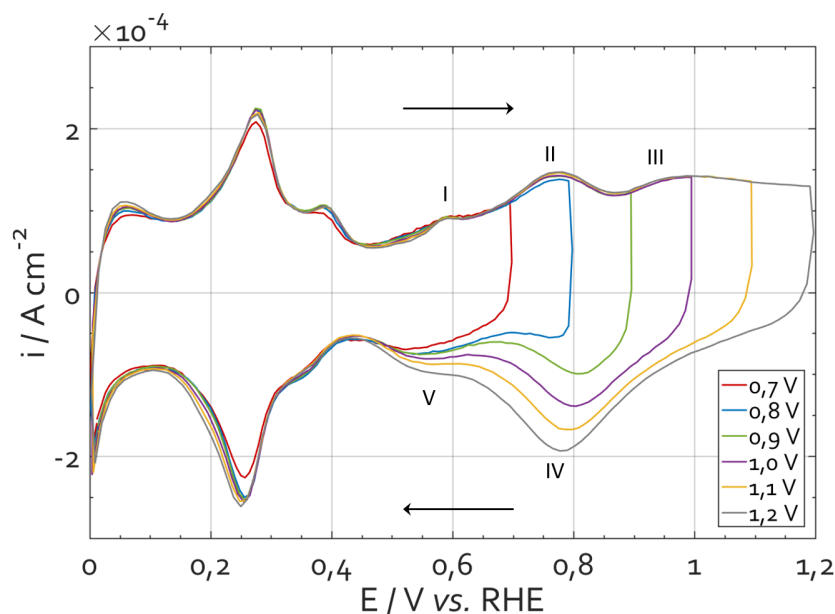


Abbildung 7.2. Cyclovoltammogramm einer 1 M NaOH-Lösung mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$

Anordnung genutzt, welche in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. Der Ablauf der elektrochemischen Reinigung wird auch bei diesen Messungen den eigentlichen Aufnahmen vorangestellt.

7.3.1. Variation oberes Potential

Für die Variation des oberen Potentials werden Cyclovoltammogramme mit jeweils 10 Zyklen bei 20 mV/s aufgenommen. Das obere Potential wird in $0,1\text{ V}$ Schritten zwischen $0,7$ und $1,2\text{ V}$ vs. RHE eingestellt.

Die resultierenden CV-Kurven einer $1,0\text{ M}$ NaOH-Lösung sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Der anodische Hinlauf zeigt neben den drei Wasserstoffdesorptionspeaks, drei Peaks im Sauerstoffbereich (I-III). Der Peak bei etwa $0,58\text{ V}$ vs. RHE (I) resultierte aus der Adsorption von OH^- -Ionen, die beiden Peaks bei den positiven Potentialen (II, III) können der Bildung von verschiedenen Platinoxiden zugeordnet werden [33, 34, 107, 108]. Im Rücklauf werden die entstandenen Platinsauerstoffverbindungen reduziert, bevor die Adsorption von Wasserstoff auf allen verfügbaren Katalysatorplätzen ab einem Potential von $0,43\text{ V}$ vs. RHE einsetzt. Das Auftreten von mehreren Reduktionspeaks (IV und V) deutet darauf hin, dass auch verschiedene Platinsauerstoffverbindungen vorliegen.

Das Verhalten der Kurven im Hinlauf unterscheidet sich, abgesehen von den voreingestellten Umkehrpotentialen und dem daraus resultierenden verlängerten Kurvenverlauf, erwartungsgemäß nicht mit der Variation des oberen Potentials. Im

Rücklauf erscheinen zwei Peaks, welche sich der Reduktion von Platinsauerstoffspezies zuordnen lassen. Das Peakmaximum von Peak IV verschiebt sich durch die Erhöhung des Umkehrpotentials zu leicht niedrigeren Potentialen. In der Literatur wird solch eine Verschiebung zu negativeren Potentialen in einer sauren Lösung unter anderem mit der Adsorption von Anionen in Verbindung gebracht [110]. Dies kann für das vorliegende System nicht zutreffen, da die vorhandenen Anionen (OH^-) schon bei geringeren Potentialen adsorbieren. Eine alternative Erklärung ist eine thermodynamische Änderung in Folge des neuen Platinzustandes, welcher ein weniger positives Reduktionspotential aufweist [217]. Dieser Effekt ist umso größer, je stärker die Oberfläche von sauerstoffhaltigen Verbindungen bedeckt ist. Das Peakpotential von Peak V verschiebt sich bei höheren Umkehrpotentialen zu positiveren Werten. Die Peakform von Peak V deutet, insbesondere bei höheren Umkehrpotentialen, auf eine Überlagerung zweier Spezies hin. Eine Analyse der Ladungsmenge von Peak I (Pt-OH) aus dem Hinlauf und Peak V aus dem Rücklauf bei einem maximalen Potential von 0,7 V vs. RHE zeigt, dass die gleiche Ladungsmenge vorliegt. Somit werden bis zu diesem Potential ausschließlich OH^- -Ionen zur Bildung von Pt-OH adsorbiert und es findet keine Platinoxidation statt. Der Prozess ist vollständig reversibel.

Eine Auftragung der gesamten Peakflächen der Platinsauerstoffspezies gegen das Umkehrpotential zeigt sowohl für den anodischen als auch den kathodischen Teil eine lineare Abhängigkeit (Abb. 7.3a). Die Steigung der jeweiligen Kurven ist dabei vergleichbar. Die absoluten Werte des Hinlaufes zeigen geringfügig höhere Werte im Vergleich zu denen im Rücklauf. Ein minimaler Teil der entstandenen Spezies wird folglich nicht reduziert und weist somit einen nur leicht irreversiblen Charakter auf. Die Untersuchung des Wasserstoffbereiches unterstützt diese Aussage, auch hier sinkt die Peakfläche minimal mit fortlaufender Zyklenzahl. Der Anteil der irreversiblen Spezies nimmt mit der Erhöhung des Umkehrpotentials leicht zu. Dies deutet auf einen Zusammenhang mit den entstandenen Platinoxiden hin.

Die Änderung des oberen Umkehrpotentials hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Höhe der Reduktionspeaks im Rücklauf. Die Stromdichten der Peaks steigen mit dem eingestellten Umkehrpotential an. Dabei korrelieren die Strommaxima linear mit den jeweiligen Umkehrpotentialen (Abb. 7.3b). Die resultierenden Steigungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Zunahme der Stromdichte von Peak IV wird durch das obere Potential stärker beeinflusst als die von Peak V. Dies bedeutet, dass der Hauptteil der Reduktion des Platinoxids durch Peak IV repräsentiert wird.

Analog zu den CV-Messungen mit dem reinen Elektrolyten werden die Messungen mit einer methanolhaltigen Lösung durchgeführt (0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Die CV-Kurven bestehen aus jeweils einem Oxidationspeak im Hin- wie auch im Rücklauf, der die MOR beschreibt. Der Onset für den MOR-Hinlaufpeak liegt bei einem Potential von ca. 0,5 V vs. RHE. Der Vergleich mit dem Elektrolyt-CV zeigt,

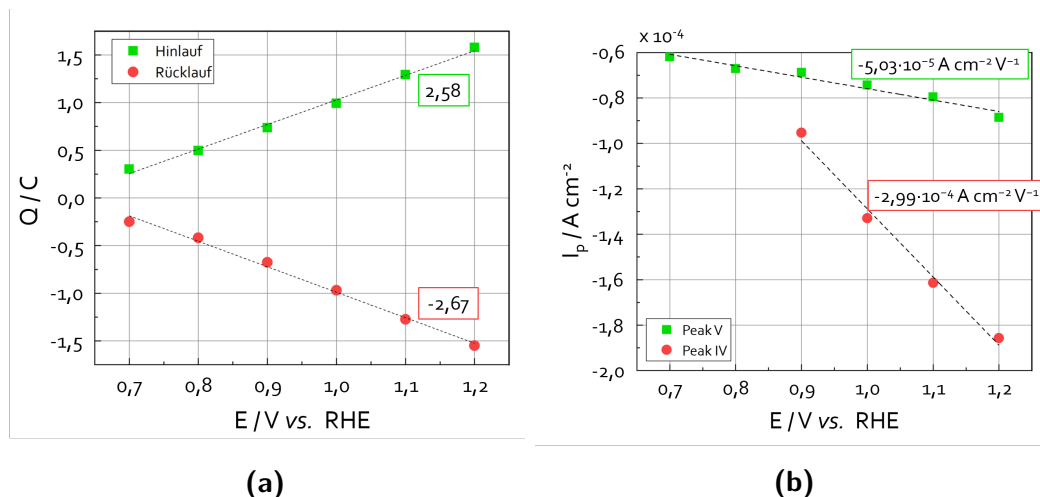


Abbildung 7.3. Die Auftragung der (a) Ladungsmenge von Peak I-III (Hinlauf) bzw. IV und V (Rücklauf) und (b) die Peakstromdichte von Peak IV und V gegen das Umkehrpotential. Daten erhalten von Abbildung 7.2

dass in diesem Potentialbereich auch die OH Adsorption startet. Eine detaillierte Beschreibung der stattfindenden Prozesse und Zusammenhänge findet sich in Kapitel 3.1.2. Das Peakmaximum der MOR liegt im Hinlauf für alle Messungen bei 0,74 V vs. RHE, im Rücklauf ist das Peakmaximum mit höherem Umkehrpotential zu negativeren Werten verschoben. Befindet sich das Umkehrpotential bei einem geringeren Wert als das Peakmaximum im Hinlauf (hier: $0,7 \text{ V vs. RHE} \leq 0,74 \text{ V vs. RHE}$), so verlaufen Hin- und Rücklauf kongruent. Erst wenn das obere Potential größer als das Potential des Peakmaximums wird, ergibt sich im Rücklauf ebenfalls ein Peak und eine Hysterese zwischen den beiden Oxidationspeaks tritt auf. Abbildung 7.5 zeigt die lineare Beziehung zwischen dem Peakstrom-Verhältnis sowie der Hysterese, hier definiert als die Differenz der Peakpotentiale, und dem oberen Umkehrpotential. Je höher das Umkehrpotential gewählt wird, desto niedriger ist die resultierende Stromdichte des Rücklaufpeaks, das Stromverhältnis nimmt dementsprechend zu, und desto breiter wird die Hysterese.

In der Literatur wird unter anderem die Bildung von Platinoxiden als Ursache für den Abfall der Stromdichte der MOR in CV-Rücklauf postuliert [33, 34, 218]. Nach POURBAIX dürften die ersten Oxide erst ab einem Potential von 0,98 V vs. RHE auftreten, aber der Vergleich der CVs ohne und mit Methanol bestätigt die in der Literatur stehende Annahme, dass sich die Platinoxide schon bei geringeren Potentialen bilden und sich begrenzend auf die MOR auswirken.

Wie schon erwähnt wirkt sich das Umkehrpotential auf den Onset des Rückpeaks der MOR aus. Dieser verschiebt sich mit höherem Umkehrpotential zu geringeren Spannungswerten. Dadurch ergibt sich eine Vergrößerung der Hysterese zwischen den Peaks. Die Zunahme der Hysterese beim Anlegen eines hohen Umkehrpotentials indiziert, dass der dafür verantwortliche Prozess bei hohen Potentialen stärker

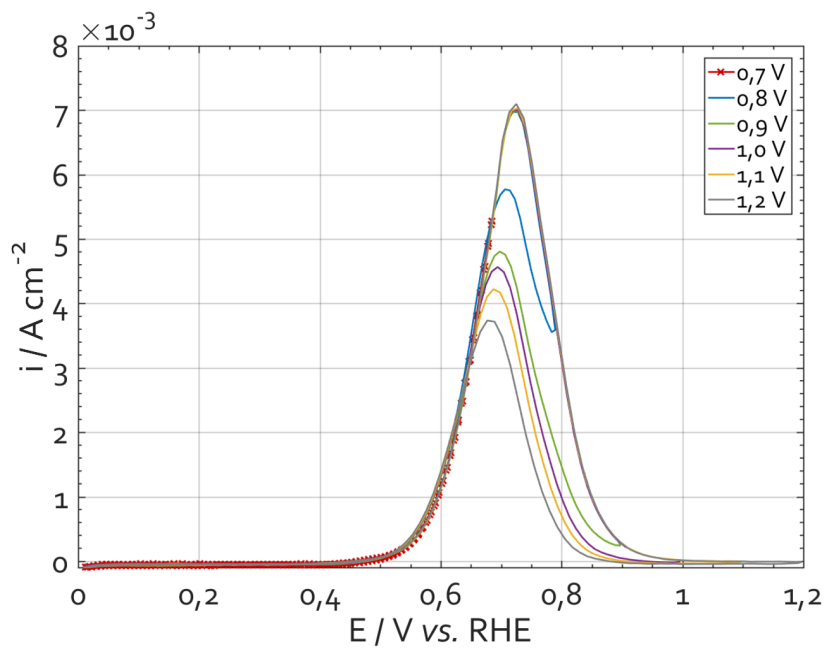


Abbildung 7.4. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0 \text{ rpm}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

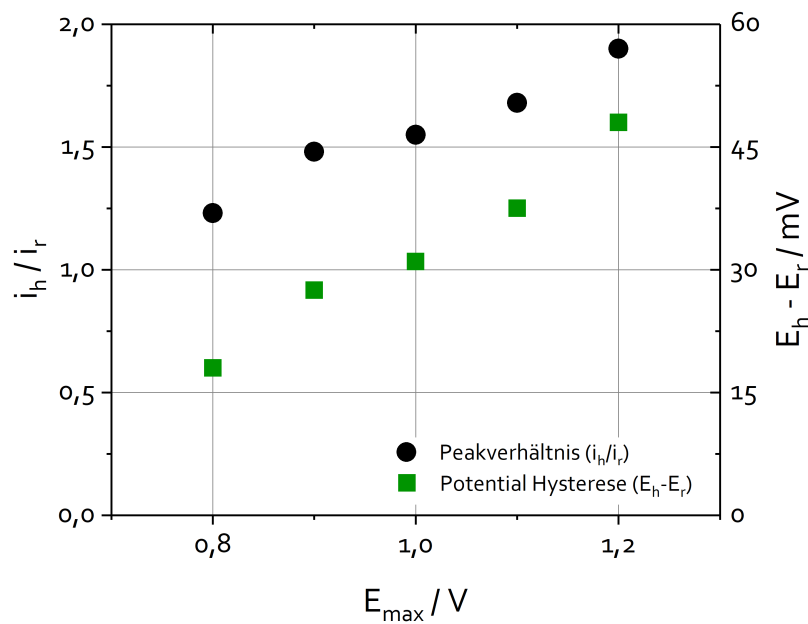


Abbildung 7.5. Graphische Darstellung des Peakstrom Verhältnisses und der Hysteresis, erhalten aus Abbildung 7.4, gegen das obere Potential. Da die Messung mit einem oberen Potential von 0,7 V vs. RHE nicht das Strommaximum erreicht, sind das Stromverhältnis ($= 1$) und die Hysteresis ($= 0$) nicht in diesem Diagramm dargestellt.

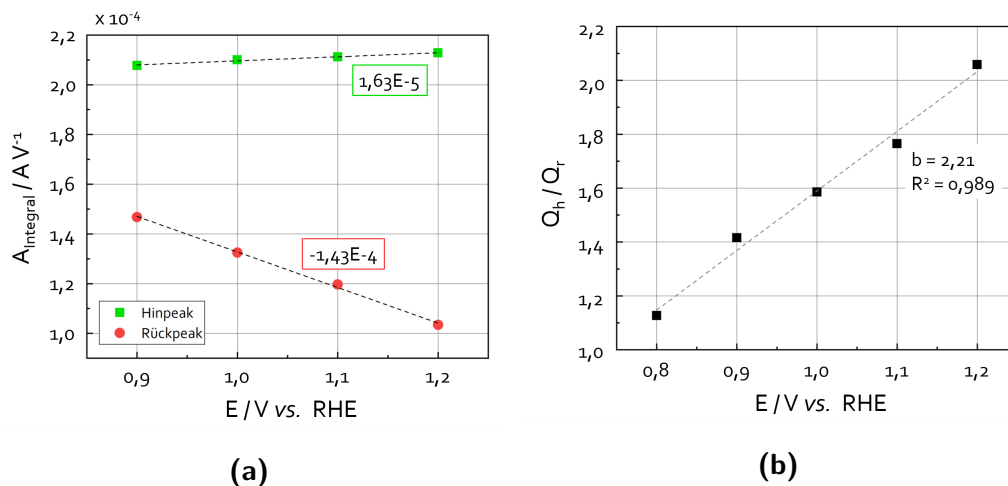


Abbildung 7.6. Die Auftragung der (a) Integralfläche der Oxidationspeaks und (b) des Verhältnisses der Ladungsmengen gegen das Umkehrpotential. Daten erhalten von Abbildung 7.4

ausgeprägt ist. Das Verhältnis der beiden MOR Peakflächen, Q_h / Q_r nimmt mit steigendem Potential linear zu. Das bedeutet, dass der Rücklaufpeak abnimmt, je höher das Umkehrpotential gesetzt wird (Abb. 7.6). In der Literatur wird das Verhältnis dieser beiden Peaks auf verschiedene Art definiert. Einerseits wird die Reduzierung der Stromdichte mit steigendem Potential der vermehrten Platinoxidbildung zugeordnet. Daraus ergibt sich, dass die Katalysatorplätze erst bei niedrigeren Potentialen wieder für die Methanoladsorption und anschließende Oxidation zur Verfügung stehen. Die Bedeckung an neu adsorbiertem Methanol ist daher geringer und somit auch die resultierende Strommenge. Andererseits wird das Verhältnis dem Vergiftungsfaktor des Katalysators gleichgesetzt. Je höher die Anzahl an Vergiftungsspezies aus der Reaktion während des Hinlaufes, desto höher auch der Rückpeak, der durch die Oxidation der blockierenden Intermediate entsteht.

7.3.2. Oxophilie des Platinkatalysators

Abbildung 7.7 zeigt je einen Zyklus einer CV Aufnahme einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung bei verschiedenen Umkehrpotentialen. Die Stromdichte im Hinlauf ist unabhängig vom Umkehrpotential, der Rücklaufpeak wird jedoch von diesem beeinflusst. Je höher das Umkehrpotential gewählt wird, desto geringer ist der resultierende Strom im Rücklauf. Dementsprechend steigt das Verhältnis zwischen Hin- und Rückstrom mit steigendem Umkehrpotential. Dies bedeutet, dass während des Rücklaufes bei der Wahl eines hohen Umkehrpotentials deutlich weniger Methanoloxidation stattfindet als bei kleineren Umkehrpotentialen. Die Zunahme des Verhältnisses bei hohen Potentialen zeigt, dass bei diesen Potentialen ein Deaktivierungsprozess stattfindet, der den Katalysator hinsichtlich der Reaktion im

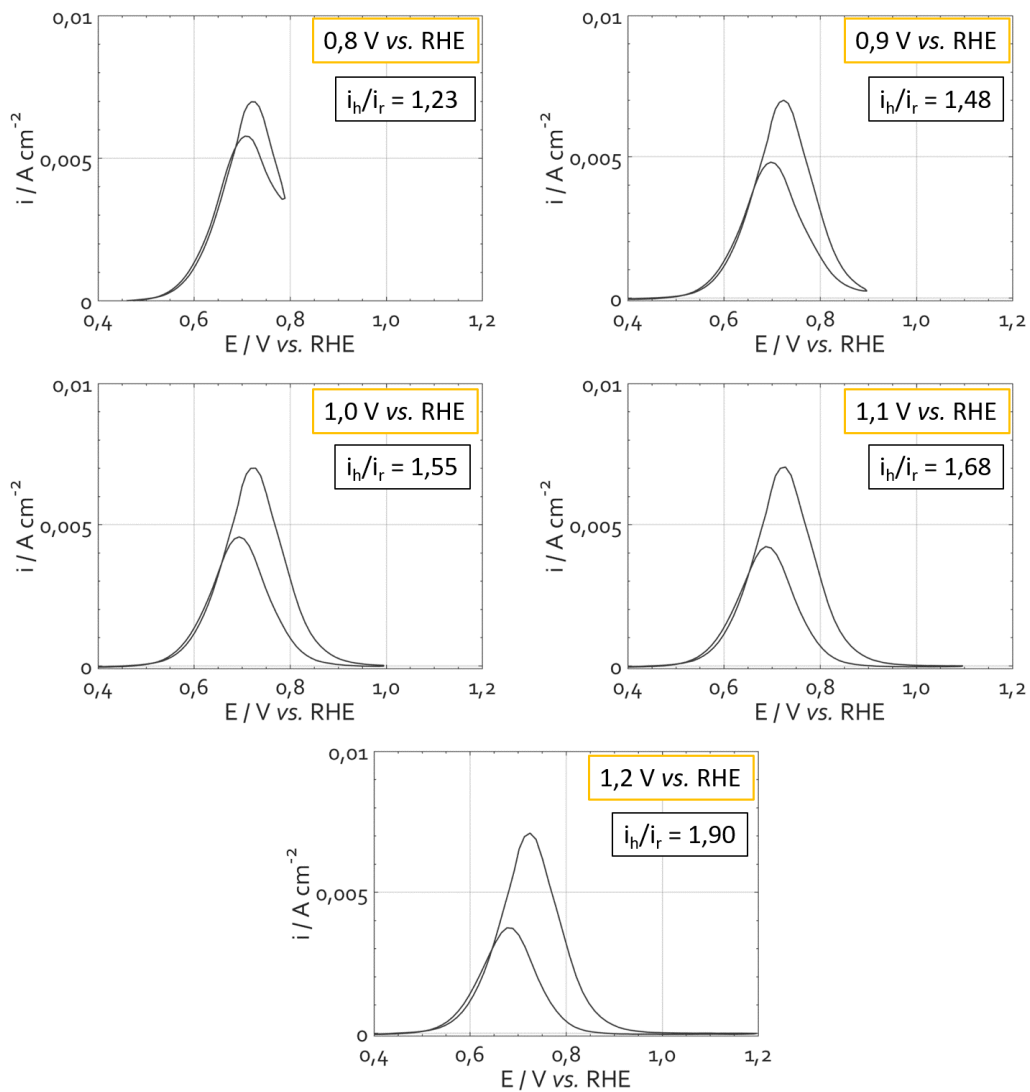


Abbildung 7.7. Cyclische Voltammogramme einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung unter Variation des oberen Potentials zur Berechnung des Peakstromverhältnisses i_h/i_r . Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$.

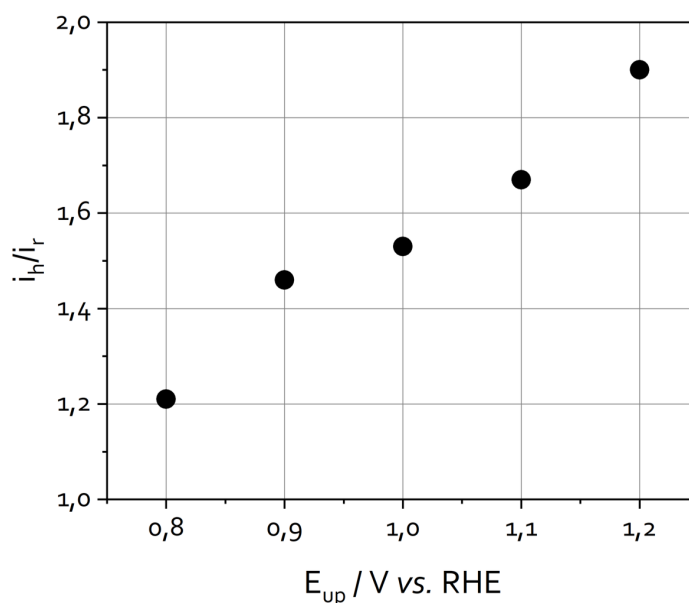


Abbildung 7.8. Die Auftragung des Peakstromverhältnisses i_h/i_r gegen das obere Potential. Die Werte stammen aus Abbildung 7.7.

Rücklauf hemmt. Bei dem dafür zugrundeliegenden Prozess handelt es sich um die Deaktivierung des Katalysators durch die Bildung von inaktiven Platinoxiden. Zu Beginn des Rücklaufes werden die Oxide wieder reduziert, so dass das Platin seine Aktivität hinsichtlich der Methanoloxidation zurück erlangt. Mit höheren Potentialen nimmt die Menge an gebildetem Platinoxid zu und somit stehen die aktiven Katalysatorplätze erst zu einem späteren Zeitpunkt wieder zur Verfügung. Der Zusammenhang zwischen dem Stromverhältnis und dem angelegten Umkehrpotential weist eine lineare Tendenz auf (Abb. 7.8). Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass der stattfindende Deaktivierungsprozess des Katalysators proportional mit der Erhöhung des oberen Potentials zunimmt.

Neben dem Einfluss des Umkehrpotentials wird auch die Wirkung des pH-Wertes sowie der Einfluss der Methanolkonzentration auf das Peakstromverhältnis (i_h/i_r) untersucht (Anhang E.4). Bei einem pH-Wert von 13,7 zeigt die untersuchte 0,5 M MeOH-Lösung ein Verhältnis von 1,90. Die Reduzierung des pH-Wertes auf 13,4 und 13,0 verändert das Verhältnis nur geringfügig auf 1,81 bzw. 1,85. Der Einfluss der Hydroxidionenkonzentration auf das Verhältnis der beiden Peakströme zueinander ist somit im untersuchten Bereich nur marginal. Eine Verringerung der Methanolkonzentration hingegen zeigt einen enormen Einfluss. Die Reduzierung der Konzentration von 0,5 M auf 0,25 M erhöht das Verhältnis von 1,90 auf 2,37. Eine weitere Konzentrationsverringerung auf 0,1 M MeOH steigert den Wert des Stromverhältnisses auf 2,98. Dies bedeutet, dass die geringe Methanolkonzentration einen hemmenden Einfluss auf die Strommenge im Rücklauf im Vergleich zum Hinlauf ausübt. Die geringe Konzentration führt zu einer verminderten Ad-

sorptionsmenge an Methanolspezies auf der Katalysatoroberfläche, daher wäre es möglich, dass mehr Platinoxide gebildet werden können. Dementsprechend sollte aber auch die Variation der Hydroxidionenkonzentration einen ähnlich starken Effekt aufzeigen, besonders wenn die Platinoxidbildung mit der erhöhten Bedeckung an OH_{ad} zunimmt. Daher ist vielmehr anzunehmen, dass bei der Veränderung der Methanolkonzentration nicht direkt die Platinoxidbildung beeinflusst wird, sondern die Konzentration einen direkten Einfluss auf die Reaktion im Rücklauf hat. Bei geringeren Methanolkonzentrationen entsteht eine zusätzliche Verknappung an MeOH_{ad} , weshalb der Strom im Rücklauf sinkt.

7.3.3. Einfluss des Startpotentials

Im Allgemeinen wird bei der Aufnahme eines CVs das Startpotential aus einem Bereich gewählt, in dem keine elektrochemischen Prozesse stattfinden. Für die Aufnahme eines CVs für die MOR ist es üblich bei dem unteren Potential oder dem OCV zu starten. Der anodische Scan ist somit der Hinlauf und der kathodische der Rücklauf. Um die Auswirkungen der ablaufenden Prozesse aus dem Hinlauf auf den Rücklauf zu untersuchen, wird das Startpotential dem oberen Potential gleichgesetzt. Dementsprechend repräsentiert in diesem Fall der kathodische Teil den Hinlauf und der anodische Teil den Rücklauf. Für die Untersuchung des Einflusses des Startpotentials werden ebenfalls zyklische Messungen mit 10 Zyklen bei 20 mV s^{-1} durchgeführt. Die untersuchten Startpotentiale liegen bei 0,0 und 1,2 V vs. RHE.

Die CV-Kurven mit unterschiedlichem Startpotential sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Die Kurve, welche bei niedrigeren Potentialen beginnt und dann in positiver Scanrichtung weiterverläuft, wird im Folgenden als Normal-Scan bezeichnet, wohingegen der Reverse-Scan die Aufnahme beginnend bei hohem Potential und anschließendem Verlauf in negativer Richtung definiert. Beide Kurven zeigen den bisher bekannten Verlauf der MOR, wie in Kapitel 3.1.2 bereits erläutert. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls, dass beide Kurven exakt übereinander liegen. Zwischen den beiden Kurven liegen keine elektrochemischen Unterschiede vor, es besteht somit keine Korrelation zwischen dem Startpotential und der resultierenden CV-Kurve. Die Bildung von Intermediaten, welche die Oberfläche blockieren, da sie in dem vorliegenden Potentialfenster nicht oxidieren, würden mit der Zeit akkumulieren. Dadurch würde die aktive Katalysatorfläche stetig abnehmen. Jedoch kann dies mit den vorliegenden Messungen nicht bestätigt werden. Somit kann auch die Annahme, dass Intermediate mit unter die Ursache für die Hysterese oder die Verringerung der Stromdichte der Methanoloxidation sind, nicht bestätigt werden. Die Reduzierung des Peaks ist daher auf ablaufende Prozesse im höher liegenden Potentialbereich zurückzuführen. Die Bildung von Platinoxiden würde das auftretende Verhalten der Kurven erklären. Diese könnten sich auch im Reverse-Scan ausbilden und in Folge der Veränderung des Potentials in negativer Richtung

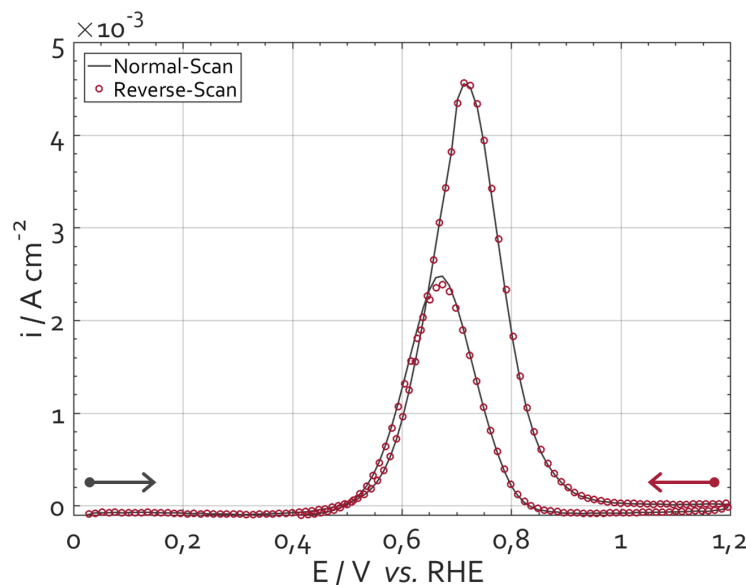


Abbildung 7.9. Cyclovoltammogramm einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung mit unterschiedlichem Startpotential. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$

wieder reduziert werden. Dies führt zu einer Reaktivierung der Katalysatorplätze. Neue Methanolkoleküle können auf der Oberfläche adsorbieren und anschließend oxidiert werden. Die Hysterese zwischen den beiden Peaks entsteht somit aufgrund eines unterschiedlichen Grades an der Oberflächenbedeckung durch sauerstoffhaltige Platinspezies bei hohen Potentialen.

7.3.4. Definierte Bildung von Platinoxiden

Zur Überprüfung des Systemverhaltens hinsichtlich der Platinoxidbildung bei potentiostatischen Bedingungen werden Doppelpulsmessungen durchgeführt. Dafür werden Chronoamperometriemessungen ausgeführt, die alle mit einem 10 Sekunden langen Vorpuls bei 0,0 V vs. RHE starten. Anschließend wird entweder direkt das Messpotential angelegt oder ein weiterer Strompuls (Oxidvorpuls), ebenfalls mit einer Dauer von 10 s, eingestellt. Der zweite Vorpuls beträgt 1,0 bzw. 1,1 V vs. RHE und dient der definierten Bildung von Platinoxid. Anhand des POURBAIX-Diagramms ergibt sich bei diesen Potentialen die Bildung unterschiedlicher Oxide. Die erhaltenen CA-Kurven werden mit Messungen ohne den Oxidvorpuls verglichen und analysiert. Neben dem Potential des Vorpulses wird auch das zu untersuchende Messpotential variiert. Dieses wird so ausgewählt, dass es vor (0,66 V vs. RHE) oder nach (0,78 V vs. RHE) dem Peakmaximum (0,74 V vs. RHE), aber noch im Bereich der MOR liegen.

Abbildung 7.10a zeigt die CA-Kurven einer Lösung bestehend aus 0,5 M NaOH

+ 0,5 M MeOH bei einem Potential von 0,66 V vs. RHE. Die Kurven zeigen, dass bei diesem Potential die Auswirkung der Platinoxidbildung äußerst gering ist. Insgesamt betrachtet ergibt sich nach der Messzeit von 300 s der höchste Stromdichtewert, wenn ein Vorpuls von 1,1 V vs. RHE vorgeschaltet wird. Dies entspricht nicht der Annahme, dass bei den Potentialen des Vorpulses Platinoxide gebildet werden, welche die aktive Fläche reduzieren. Ein detaillierter Blick auf den Beginn der Messung zeigt jedoch, dass die Startwerte ein anderes Verhalten aufweisen. Der Stromdichtewert bei der Messung mit Vorpuls von 1,1 V vs. RHE zum Zeitpunkt $t = 0$ ist geringer als ohne Vorpuls. Die Einstellung von 1,0 V vs. RHE ergibt einen Startwert, der zwischen den beiden anderen Kurven liegt. Die Startwerte zeigen, dass zu Messbeginn unterschiedlich viele aktive Katalysatorplätze vorliegen. Abbildung 7.11 zeigt das mögliche Bedeckungsmuster des Platinkatalysators bei den verschiedenen Messungen zu unterschiedlichen Messzeiten. Zum Zeitpunkt $t = 0$ (Messbeginn nach Vorpuls) befindet sich auf der Katalysatoroberfläche, je nach Vorpuls, teilweise Platinoxid. Der höhere Vorpuls führt dabei zu einer stärkeren Bedeckung mit inaktiven Platinoxid. Daraus resultiert, dass zu Messbeginn bei dem Potential von 0,66 V vs. RHE die Anzahl an freien Katalysatorplätzen bei der Messung mit dem Vorpuls von 1,1 V vs. RHE am geringsten ist. Der Unterschied zwischen den Stromdichten zu den Zeitpunkten der Messung, $t = 0$ s und $t = 300$ s, lässt sich dahingegen erklären, dass die gebildeten Platinoxide bei einem Potential von 0,66 V vs. RHE wieder zu Platin reduziert werden. Durch die Reaktivierung des Katalysators nimmt die Stromdichte der Messungen mit Vorpuls relativ gesehen innerhalb der ersten Sekunden der Messzeit zu. Mit fortlaufender Zeit bilden sich bei allen drei Messungen Intermediate, welche bei dem angelegten Potential von 0,66 V vs. RHE nicht weiteroxidiert werden können und die Oberfläche blockieren. Dadurch nähern sich die drei Kurven mit fortschreitender Zeit aufeinander zu.

Die Messung wird analog bei einem Potential von 0,78 V vs. RHE wiederholt. Dieses Potential liegt in den dynamischen CV-Kurven hinter dem Peakmaximum der MOR. Die aufgenommenen CA-Kurven sind in Abbildung 7.10b zu sehen. Die Stromdichten aller drei Kurven nehmen gesamt betrachtet über die Zeit ab. Für die Messungen mit Vorpuls lässt sich deutlich erkennen, dass innerhalb der ersten Sekunden der Messzeit die Stromdichte zunimmt, bevor der Abfall einsetzt. Innerhalb dieser Zeit werden die während des Vorpulses gebildeten Platinoxide reduziert. Daher fällt die CA-Kurve mit dem Vorpuls von 1,1 V vs. RHE auch erst später, da bei diesem Potential mehr Platinoxide gebildet werden und somit auch mehr reduziert werden müssen. Die Kurven erreichen jedoch nicht die Stromdichtewerte wie die Messung ohne Vorpuls. Dieses Verhalten der Kurven kann durch das höher angelegte Potential begründet werden. Das Potential von 0,78 V vs. RHE ist nicht in der Lage die gesamte Platinbedeckung zu reduzieren, so dass im Verlauf der Messung stets Platinoxid auf der Katalysatoroberfläche zu finden ist. Aufgrund dessen ist die aktive Fläche für die gesamte Messzeit reduziert. Im Gegensatz zu

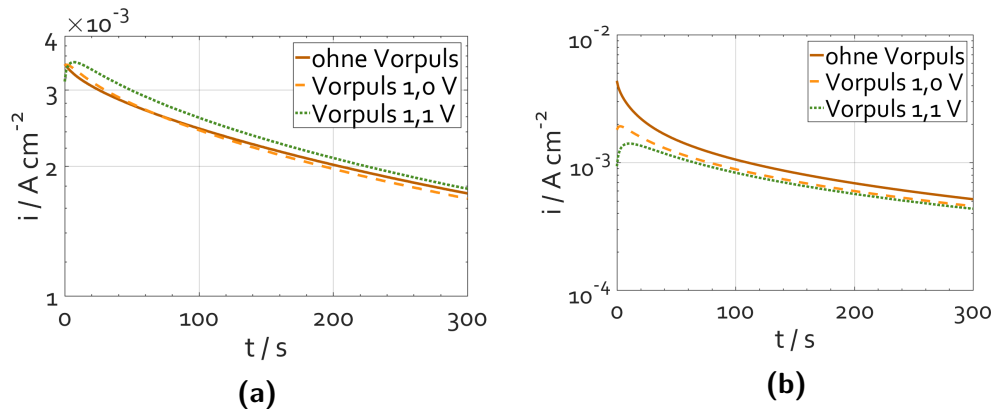


Abbildung 7.10. Strom-Zeit-Kurven einer 0,5 M NaOH + 0,5 M MeOH-Lösung aufgenommen bei einem Potential von (a) 0,66 V vs. RHE und (b) 0,78 V vs. RHE ohne und mit vorgeschaltetem Potentialpuls bei 1,0 bzw. 1,1 V vs. RHE. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$.

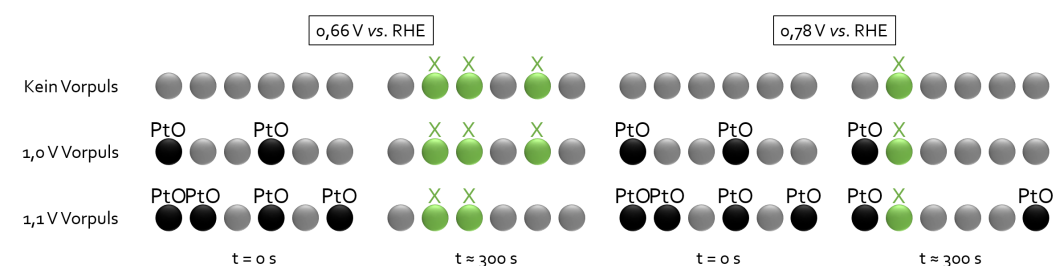


Abbildung 7.11. Schema einer möglichen Entwicklung der Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit eines Vorpulses vor der CA-Messung auf Basis der Ergebnisse aus Abbildung 7.10 bei 0,66 V vs. RHE und 0,78 V vs. RHE.

dem Messpotential von 0,66 V vs. RHE werden bei 0,78 V vs. RHE die meisten Adsorbate weiter oxidiert, so dass deren Blockierung der Oberfläche vernachlässigbar ist. Die schematische Beschreibung der Katalysatoroberfläche für den Ablauf während der CA-Messung bei 0,78 V vs. RHE ist in Abbildung 7.11 illustriert.

Aus diesen beiden Messreihen wird ersichtlich, dass die gezielte Bildung von Platinoxiden unter potentiostatischen Bedingungen zu unterschiedlichen Verhalten führt. Das niedrigere Potential ist hinsichtlich der Reduzierung des inaktiven Platinoxides zu präferieren. Jedoch werden bis zu einem bestimmten Potentialmaximum bei höherem Potential auch höhere Stromdichten erhalten. Die Messungen zeigen zudem, dass die Bildung der Platinoxide bei Potentialen bis zu 1,1 V vs. RHE unter potentiostatischen Bedingungen einen reversiblen Charakter aufweist.

7.4. Simulation zur Evaluierung der Platinoxidbildung

Im Rahmen einer kooperativen Projektarbeit ist vom Fraunhofer-Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen (Fraunhofer SCAI) eine Simulation zur Untersuchung der Ursache der Hysterese in den Cyclovoltammogrammen der alkalischen Methanoloxidation erstellt worden. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wird als Grundlage für die Simulation die Hypothese aufgestellt, dass die Bildung von Platinoxiden die Hysterese bedingt. Die Grundlagen des Modells sind in [219] detailliert beschrieben. Es wird unter anderem die Vereinfachung getroffen, dass bei der Oxidbildung des Platins nur eine Art von Spezies gebildet wird und nicht, wie das POURBAIX-Diagramm zeigt, mehrere verschiedene Spezies existieren. Das Platinoxid (PtOx) bildet sich nach dem ELEY-RIDEAL-Mechanismus zwischen einem bereits adsorbierten Hydroxid und einem Hydroxid-Ion aus der Lösung (Anhang G).

Die aus der Simulation resultierenden CV-Kurven sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Des Weiteren sind neben den simulierten CV-Kurven auch die experimentell erhaltenen Daten abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass für die Wahl des oberen Potentials von 0,7 V vs. RHE die experimentelle und die simulierte Kurve im Hin- und Rücklauf identisch sind. Der Vergleich der beiden anderen Kurven zeigt, dass die simulierten Kurven mit den experimentellen Daten für höhere Potentiale (ab 1,0 V vs. RHE) sehr gut übereinstimmen. Die Ergebnisse für das mittlere Potential von 0,9 V vs. RHE zeigt hingegen deutliche Abweichungen zwischen den Daten. Die simulierten Werte liegen im Rücklauf deutlich über den experimentellen Messpunkten. Dies deutet daraufhin, dass in diesem Potentialbereich noch zusätzliche Prozesse auftreten, die den Strom verringern, vom Modell jedoch nicht berücksichtigt werden.

In Abbildung 7.12 sind zusätzlich die simulierten Oberflächenbedeckungen der unterschiedlichen Spezies (Edukte, Intermediate, Katalysator) dargestellt. Für die Einstellung von 0,7 V vs. RHE als Umkehrpotential ergibt sich der folgende Reaktionsmechanismus auf der Oberfläche. Die OH-Adsorption ist der erste Schritt, der die Anzahl an freien Platinstellen reduziert. Die Bedeckung durch OH und adsorbierte kohlenstoffbasierte Spezies steigt mit dem angelegtem Potential bis zum oberen Potential von 0,7 V vs. RHE. Bei diesen Potentialen werden keine Pt-Oxide gebildet, so dass es im korrespondierenden CV auch keine Hysterese gibt. Der Bedeckungsverlauf bei einem oberen Potential von 0,9 V vs. RHE zeigt die Bildung von Platinoxidspezies. Diese beginnen bei etwa 0,8 V vs. RHE sich zu bilden. Das gebildete PtOx bedeckt etwa 10 % der freien Oberfläche und es resultiert eine geringe Hysterese in der CV-Kurve. Eine weitere Erhöhung des maximalen Potentials auf 1,0 V vs. RHE führt zu einer maximalen Bedeckung an PtOx von 60 %. Die Reduzierung des Oxids während des Rücklaufes beginnt bei etwa 0,8 V vs. RHE, welches mit dem Onsetpotential der Methanoloxidation im Rücklauf übereinstimmt. Die Katalysatoroberfläche ist ab einem Potential von 0,6 vs. RHE

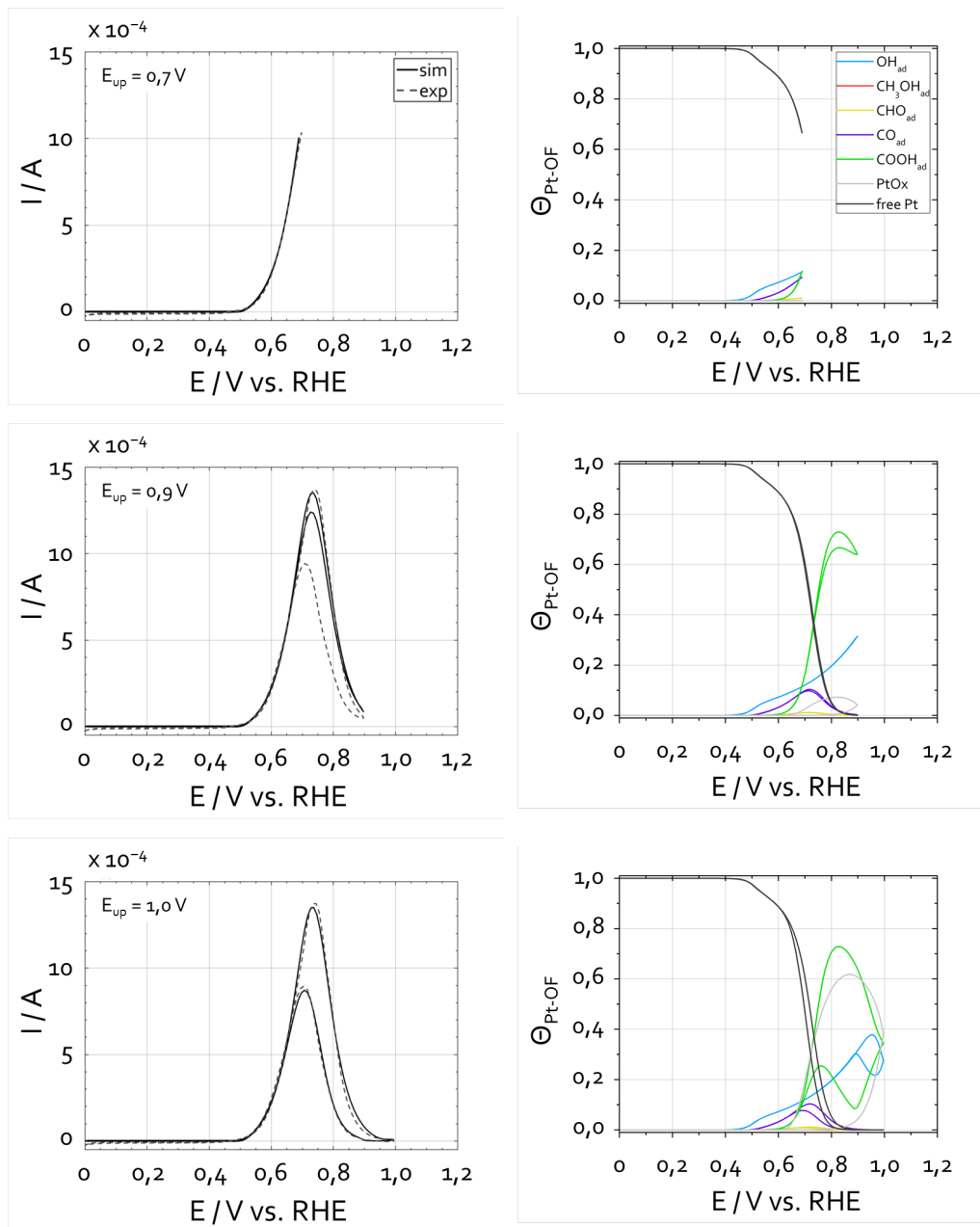


Abbildung 7.12. Links: Experimentelle und simulierte CV-Kurven der alkalischen MOR für verschiedene obere Umkehrpotentiale. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$). Rechts: Die zugehörigen simulierten Oberflächenbedeckungen. Die gepunkteten Linien repräsentieren den jeweiligen Rücklauf.

wieder vollständig frei von Oxiden. Das Modell zeigt, dass bei einem Potential von 1,0 V vs. RHE noch fast 30 % der Oberfläche mit COOH bedeckt ist. Wie eine frühere Arbeit zeigt, sind die Intermediate teilweise austauschbar, ohne die simulierten Stromdichten zu beeinflussen [219]. Dies bedeutet, dass ähnliche CVs simuliert werden können, wenn sich beispielsweise während der MOR CHO anstelle von COOH an der Oberfläche ansammelt. Diese Ergebnisse sollen daher nicht als Beweis für einen bestimmten bevorzugten Weg der MOR interpretiert werden. Da der Fokus auf der Bildung von Platinoxiden und deren Reduktion liegt, wurde hier nicht versucht die Art der adsorbierten kohlenstoffhaltigen Zwischenstufen genau zu definieren.

Insgesamt stützt die Simulation die auf den experimentellen Ergebnissen basierenden Schlussfolgerungen. Die Hysterese wird durch die Bildung von Platinoxiden beeinflusst und deren Reduktion im Rücklauf ermöglicht die weitere Methanoloxidation. Gerade im hohen Potentialbereich können die experimentellen Daten gut durch die Simulation reproduziert werden. Aufgrund dieser Übereinstimmung ist anzunehmen, dass im mittleren Potentialbereich, in dem die Konformität der unterschiedlichen Daten geringer ist, weitere Prozesse auftreten. Um das abweichende Verhalten für mittlere Potentiale zu untersuchen, muss eine detaillierte Analyse durchgeführt werden. Dabei sollte das Modell um einen detaillierteren Mechanismus der Pt-Oxid-Bildung erweitert werden. Zusätzlich könnte z.B. die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) eine weitere experimentelle Analysenmethode darstellen, um die verschiedenen Oxidzustände des Platins direkt zu messen.

7.5. Zwischenfazit

In Hinblick auf die bisherigen Resultate, erscheint vorwiegend die Platinoxidbildung für die Reduzierung der Stromdichte verantwortlich zu sein und nicht eine Blockierung der Katalysatoroberfläche durch Reaktionsintermediate. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bei hohen Potentialen ein Deaktivierungsprozess stattfindet, welcher mit der Zunahme des Potentials ebenso zunimmt. Bei dynamischen Messungen verhindern diese Prozesse die Methanoloxidation. Erst durch das Anlegen genügend kleiner Potentiale verringert sich dieser Effekt und eine weitere Methanoloxidation ist wieder möglich. Diese Resultate ergeben sich analog auch für potentiostatische Messungen. Die CA-Messungen zeigen jedoch auch, dass die Oberflächenveränderungen bis zu einem Potential von 1,1 V vs. RHE reversibel sind.

Die Messung der beiden unterschiedlichen Startpunkte belegt, dass der Startpunkt keinen Einfluss auf den Verlauf der Kurve hat. Somit findet die Deaktivierung größtenteils erst bei hohen Potentialen statt und nicht schon während der MOR. Die Annahme, dass Intermediate, die während der MOR entstehen, die Katalysatoroberfläche blockieren passt mit diesen Ergebnissen nicht überein.

Dementsprechend ist die Platinoxidbildung für die Oberflächenveränderung verantwortlich. Die experimentellen CV-Daten können gut mit der Simulation reproduziert werden, welche die Bildung einer Platinoxidspezies beinhaltet. Jedoch zeigt sich hierbei vor allem bei hohen Potentialen eine gute Übereinstimmung. Aufgrund dessen ist anzunehmen, dass im mittleren Potentialbereich (0,7 - 1,0 V vs. RHE), in dem die Konformität der unterschiedlichen Daten geringer ist, weitere Prozesse auftreten. Eine Möglichkeit wäre die Bildung verschiedener Platinoxidspezies, da in der Simulation nur von einer Art ausgegangen wurde, um das komplexe System zu vereinfachen.

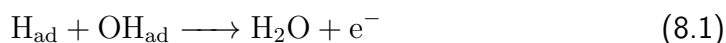
Teil IV.

Zusammenfassung

8 | Gesamtfazit

Der Mechanismus der MOR in einem sauren Elektrolyten ist in den letzten Jahren intensiv erforscht worden und ist mittlerweile weitestgehend aufgeklärt. Ein Großteil der Reaktion verläuft über adsorbiertes CO, welches analog zu Methanol über das Kohlenstoffatom an die Platinoberfläche gebunden ist. Über den LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus reagiert das adsorbierte CO mit OH-Spezies zu CO₂. Dieser Schritt ist in einem Potentialbereich von 0,4 - 0,7 V vs. RHE der geschwindigkeitslimitierende Schritt. Die in diesem Bereich auftretende Akkumulation des CO führt zu einer Vergiftung des Katalysators. Neben dem CO konnten durch verschiedene Techniken noch Formaldehyd, Ameisensäure, CO₂ und Methylformiat als Reaktionsintermediate oder -produkte nachgewiesen werden. Das Letztere wird dabei der Reaktion von Ameisensäure mit Methanol zugeordnet und gilt somit ebenfalls als Nachweis der Existenz von Ameisensäure, obwohl Methylformiat auch durch die Reaktion von Methanol mit CO gebildet werden kann. [22, 52, 220–222]

Für die MOR im Alkalischen ist bekannt, dass die Adsorption des Methanols, im Gegensatz zum sauren Medium, über das Sauerstoffatom erfolgt [55, 223]. Die hier präsentierten Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen zeigen, dass die Methanoladsorption schon im Potentialbereich der Wasserstoffdesorption (ab ca. 0,2 V vs. RHE) beginnt und mit einer sukzessiven Dehydrierung des Alkohols einhergeht. Bei der Dehydrierung werden nacheinander die einzelnen Wasserstoffatome des Methanols abgespalten. Diese liegen in Folge dessen adsorbiert auf der Platinoberfläche vor und reagieren bei höheren Potentialen mit adsorbierten OH-Spezies unter Elektronenabgabe zu Wasser [58, 60].



Im ersten Schritt der Dehydrierung wird das Wasserstoffatom von der Hydroxygruppe (-OH) abgespalten. Dies haben TRIPKOVIC *et al.* durch Experimente nachgewiesen, in denen sie unterschiedlich deuterierte Methanolspezies eingesetzt und untersucht haben [33, 56]. Daraus resultiert, dass im Gegensatz zum sauren Elektrolyten keine -COH_{ad}-Gruppe entstehen kann. Die Dehydrierung erfolgt bis zum CO, welches linear und brückengebunden vorliegt. Die Bildung von Formaldehyd als Zwischenstufe zum CO konnte durch die Analyse der Formaldehydkonzentration in der Bulklösung bei einer Messung unter Leerlaufspannung nachgewiesen werden. YANG *et al.* fanden ebenfalls CO als Endstufe der Dehydrierung in Folge der Methanoladsorption an einem Palladiumkatalysator [98]. CO akkumuliert bis zum Onset der Elektrooxidation (0,45 V vs. RHE). Die FTIR-Spektren zeigen deutlich,

dass die CO-Bedeckung anschließend abnimmt, dies geschieht durch die Oxidation des CO mit OH_{ad} . Schon in den späten 70er und frühen 80er Jahren entdeckten BAGOTZKY *et al.* und BEDEN *et al.*, dass die Adsorption der Hydroxidionen einen wichtigen Teilschritt der alkalischen MOR darstellt [20, 63]. Analog der MOR im Säuren liegt das CO auch bei Systemen mit einem alkalischen Elektrolyten als Hauptadsorbat vor und akkumuliert bei geringen Potentialen, wodurch es in diesem Potentialbereich als Katalysatorgift wirkt [56, 67, 68]. Durch die einsetzende Hydroxidadsorption, welche im Alkalischen bei geringeren Potentialen als im Säuren stattfindet, wird der Wirkungsbereich des Katalysatorgiftes herabgesetzt. Dies erklärt auch, wieso die Beimischung von Ruthenium zum Katalysator im Säuren einen deutlich positiven Effekt herbeiführt, während die zusätzliche Funktionalität im alkalischen Elektrolyten ausbleibt [165, 166]. Pt-Ru-Legierungen sind sogenannte bifunktionelle Katalysatoren, wobei das Ruthenium dafür zuständig ist, die OH-Adsorption bei geringeren Potentialen zu ermöglichen. Im Alkalischen scheint sich die Adsorptionspräferenz der Hydroxidionen hinsichtlich der Potentialabhängigkeit zwischen dem Pt und Ru nicht stark zu unterscheiden [68, 91].

Die Steigung der TAFEL-Gerade im Potentialbereich, der an die Hydroxidadsorption anschließt, beträgt 30 mV dec^{-1} und beschreibt einen chemischen Schritt als geschwindigkeitslimitierend. Für die Wasserstoffadsorption wird ebenfalls eine TAFEL-Steigung von 30 mV dec^{-1} gefunden, wenn die Adsorption über den TAFEL-Mechanismus verläuft. Dabei findet eine homolytische Spaltung des Wasserstoffs auf der Katalysatoroberfläche zu zwei adsorbierten Wasserstoffatomen statt. Bei der Methanoladsorption entstehen durch die Dehydrierung ebenfalls adsorbierte Wasserstoffatome. Somit ist die Methanoladsorption im Bereich von 0,47 - 0,49 V vs. RHE der geschwindigkeitslimitierende Schritt.

Bei positiveren Potentialen (0,49 - 0,55 V vs. RHE) verändert sich die TAFEL-Steigung auf 60 mV dec^{-1} . Diese Steigung beschreibt ebenfalls eine chemische Reaktion als geschwindigkeitslimitierend, welche in direktem Zusammenhang mit einer adsorbierten OH-Spezies steht und einem Elektronentransferschritt folgt. In Übereinstimmung mit der Literatur beschreibt dieser Schritt die oxidative Entfernung einer Intermediatspezies [33, 54, 60, 69]. Es konnte bislang nicht geklärt werden, um welches Intermediat es sich dabei handelt. In der Literatur wird sowohl HCO_{ad} als auch CO_{ad} diskutiert [33, 69]. Einigkeit besteht aber in Hinblick darauf, dass die Reaktion der Spezies zur Ameisensäure und aufgrund des hohen pH-Wertes direkt weiter zum Formiat führt. Unterschiedliche Untersuchungen haben gezeigt, dass CO_2 erst bei etwas höheren Potentialen (ca. 0,7 V vs. RHE) nachgewiesen werden kann, wohingegen Formiat schon bei Potentialen um 0,4 - 0,5 V vs. RHE auftritt [61, 64, 68, 174]. Unter der Berücksichtigung der FTIR-Ergebnisse zeigt sich, dass CO die akkumulierende Intermediatspezies in diesem Bereich ist. Ab einem Potential von ca. 0,55 V vs. RHE nimmt die Bedeckung an CO ab. In dem gleichen Potentialbereich verändert sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Im letzten Abschnitt der MOR wird die Reaktion durch einen Elektronentrans-

ferschritt limitiert (120 mV dec^{-1}). Im vorliegenden System bedeutet dies, dass im Potentialbereich von $0,55 - 0,67 \text{ V vs. RHE}$ die Adsorption der Hydroxidionen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Der darauf folgende Potentialbereich weist keine TAFEL-Steigung auf, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt lässt sich somit nicht mehr ermitteln. Ab einem Potential von ca. $0,8 \text{ V vs. RHE}$ beginnt jedoch auch schon die Bildung von Platinoxiden. Die Veränderung der aktiven Fläche infolge der Bildung der inaktiven Platinoxide führt zu einem sich ständig ändernden System, welches hinsichtlich der elektrochemischen Prozesse nicht mehr ohne Weiteres zu beschreiben ist.

Neben den einzelnen Schritten des Mechanismus ist auch die Betrachtung der äußeren Einflüsse auf den Reaktionsmechanismus von großer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wird unter anderem der Einfluss der Eduktkonzentration auf die MOR untersucht. Eine geringe Methanolkonzentration führt zu einer geringeren Bedeckung und somit auch zu einem niedrigeren Umsatz. Die reaktionslimitierenden Schritte werden davon jedoch nicht beeinflusst. Die Variation der Hydroxidkonzentration zeigt, dass es, auch in Abhängigkeit der Methanolkonzentration, ein Optimum gibt, bei dem die Adsorption des Methanols nicht zu stark unterdrückt wird. Die Adsorptionsstärke der Hydroxidionen auf dem Platinkatalysator scheint deutlich höher zu sein als die des Methanols, weswegen eine zu hohe OH^- -Konzentration die Methanoladsorption hemmt, während eine hohe Methanolkonzentration keinen Einfluss auf die OH^- -Adsorption zeigt. Die Ergebnisse der Untersuchung der unterschiedlichen Konzentrationen in den dynamischen Messungen werden durch die Impedanzmessungen bestätigt. Die Erhöhung bzw. Reduzierung der Stromdichten passt mit der zugehörigen Änderungen des Ladungsübertragungswiderstandes zusammen.

Neben der Detektion der adsorbierten Spezies ist gezielt die Formaldehydkonzentration in der Bulklösung ermittelt worden. Dabei zeigt sich, dass die Verringerung der Hydroxidionenkonzentration zu einer Erhöhung der Formaldehydproduktion führt. Die Bestimmung des prozentualen Anteils an der Gesamtladung während der CA-Messung, die auf die Bildung des Formaldehyds abfällt, zeigt, dass bei niedrigen OH^- -Konzentrationen knapp 80% der (geflossenen) Ladung durch Formaldehydbildung entstehen. Eine geringe OH^- -Konzentration fördert somit die unvollständige Oxidation bis zum Formaldehyd, obwohl aus thermodynamischer Sicht bei allen untersuchten pH-Werten die Reaktion vom Methanol zum Carbonat im Gegensatz zur Formaldehydproduktion präferiert sein sollte (Tab. 6.3). Infolge der geringeren OH^- -Konzentration verringert sich die OH_{ad} -Bedeckung. Dementsprechend wird die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionsteilnehmer zusammentreffen, herabgesetzt. Die Formaldehydspezies verbleiben somit länger auf der Oberfläche, was wiederum die Wahrscheinlichkeit der Desorption erhöht.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht die Komplexität der alkalischen Methanoloxidation. Besonders die Unterschiede zum einem zwischen der sauren und der alkalischen Methanoloxidation und zum anderem zwischen der Methanoloxidation und

der Formaldehydoxidation zeigen, dass auch schon geringe Unterschiede im System einen großen Einfluss ausüben können. Hinsichtlich der Katalysatorentwicklung für den Einsatz in einer Brennstoffzelle, in der vor allem konstante und niedrige Oxidationspotentiale von Interesse sind, lässt sich zusammenfassen, dass die aktuelle Überspannung für die Adsorption der Hydroxidionen für den Einsatz als anodische Teilreaktion zu hoch ist. Eine Reduzierung des Potentials, bei dem Hydroxid adsorbiert, muss erreicht werden. Daneben wäre es ebenfalls von Vorteil, wenn die Edukte nicht um mögliche Adsorptionsplätze, wie es z.B. bei einem bifunktionellen Katalysator der Fall ist, konkurrieren müssen. Ein weiterer wichtiger Faktor sind die verwendeten Materialien, welche einen starken Einfluss auf die Aktivität ausüben können, sowie die auftretende pH-Verschiebung. Die pH-Verschiebung verringert die Stromausbeuten deutlich und zählt zu den Effekten, für die eine Lösung gefunden werden muss, um die ADMFC wirtschaftlich realisieren zu können. Auch sollte der Unterschied zwischen der Methanol- und Formaldehydoxidation detailliert untersucht werden, um den Methanolumsatz zu steigern.

Teil V.

Anhang

A | Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AC	Wechselstrom
ad	Adsorbiert
ADMFC	Alkalische Direktmethanolbrennstoffzelle
AE	Arbeitselektrode
AEM	Anionenaustauschermembran
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
b	Brückengebunden
C	Chemische Reaktion
CA	Chronoamperometrie
CE	Gegenelektrode
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Gleichstrom
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
dl	Doppelschicht
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
E	Elektrochemische Reaktion
EC	Elektrochemisch
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EQCM	Quarzkristall-Mikrowaage
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
HOR	Wasserstoffoxiationsreaktion
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
H_{upd}	Unterpotentialabscheidung Wasserstoff
I	Intermediat
I	Flüssig
I	Linear gebunden
MOR	Methanolelektrooxiationsreaktion
NHE	Normalwasserstoffelektrode
O	Oxidationsmittel

OCV	Leerlaufspannung
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
R	Reduktionsmittel
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
rds	Geschwindigkeitslimitierender Schritt
RE	Referenzelektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
SEIRAS	Oberflächenverstärkte Infrarotabsorptionsspektroskopie

AS-4	Alkalisches Ionomer
DDL	Diacetylhydrolutidin
ETEF	Ethylen-Tetrafluorethylen
FEP	Fluorethylen-Propylen
Pt/C	Kohlenstoffgetragertes Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PtOx	Platinoxid ($\text{Pt}(\text{OH})_2$, PtO , PtO_2 , PtO_3)
PtRu	Platin-Ruthenium Katalysator
PVDF	Polyvinylidenfluorid

A	Elektrodenoberfläche
A / A'	Arrhenius-Faktor
B_L	Levich-Faktor
c	Konzentration / mol l^{-1}
c	Lichtgeschwindigkeit Vakuum / $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
e⁻	Elektron
E_a	Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
E_O	Oberes Umkehrpotential / V vs. Referenzelektrode
E_U	Unteres Umkehrpotential / V vs. Referenzelektrode
E_{Zelle}⁰	Zellstandardpotential / V vs. Referenzelektrode
f_{rot}	Umdrehungsfrequenz / min^{-1}

F	Faraday-Konstante / $96\,485\text{ C mol}^{-1}$
i_{diff}	Diffusionsbedingter Strom / A
i_{h}	Strom(dichte) Hinlauf / $\text{A (cm}^{-2}\text{)}$
i_{kin}	Kinetischer Strom / A
i_{r}	Strom(dichte) Rücklauf / $\text{A (cm}^{-2}\text{)}$
I	Spektralintensität / kg s^{-3}
I	Strom / A
I	Stromdichte / A cm^{-2}
k^0	Geschwindigkeitskonstante
k	Kraftkonstante / N m^{-1}
m	Masse / g
n	Stoffmenge / mol
Q	Elektrische Ladung / C
$Q_{\text{H},0}$	Ladung Monolayer Platin / $210\text{ }\mu\text{C}$
Q_{h}	Ladung Hinlauf / C
Q_{r}	Ladung Rücklauf / C
Q_{10}	VAN'T HOFF-Faktor
R	Universelle Gaskonstante / $8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
R	Ohm'scher Widerstand / Ω
R_{ct}	Ladungswiderstand / Ω
R_{el}	Elektrolytwiderstand / Ω
t	Zeit / s
T	Temperatur / K
U	Spannung / V vs. Referenzelektrode
z	Anzahl ausgetauschte Elektronen
Z_0	Impedanz / Ω
α	Durchtrittsfaktor, Transferkoeffizient
δ_{H}	Hydrodynamische Grenzschicht / m
δ_{N}	NERNST-Diffusionsschicht / m
η	Überspannung / V
μ	Reduzierte Masse / g
ν	Scan-Rate / mV s^{-1}
ν	kinematische Viskosität / $\text{m}^2\text{ s}^{-1}$
ν	Schwingungsfrequenz / s^{-1}

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
φ	Phasenwinkel / rad
ω	Kreisfrequenz / rad s^{-1}

B | Theoretische Grundlagen - Ergänzung

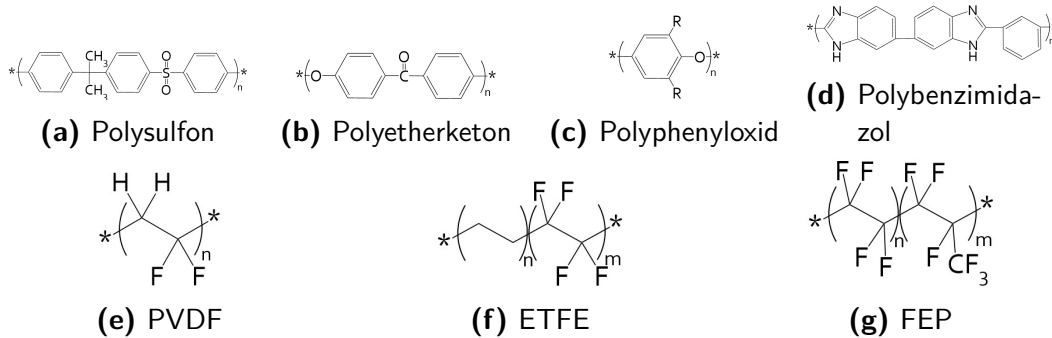


Abbildung B.1. Polymergrundgerüste für alkalische Membranen.

Zu den auftretenden Abbaureaktionen der Polymermembranen, welche durch die Hydroxidionen verursacht werden, gehören die direkte nucleophile Substitution (Abb. B.2a), die E1 Eliminierungsreaktion (Abb. B.2b) oder die HOFMANN-Eliminierung (E2) (Abb. B.2c) [42, 74].

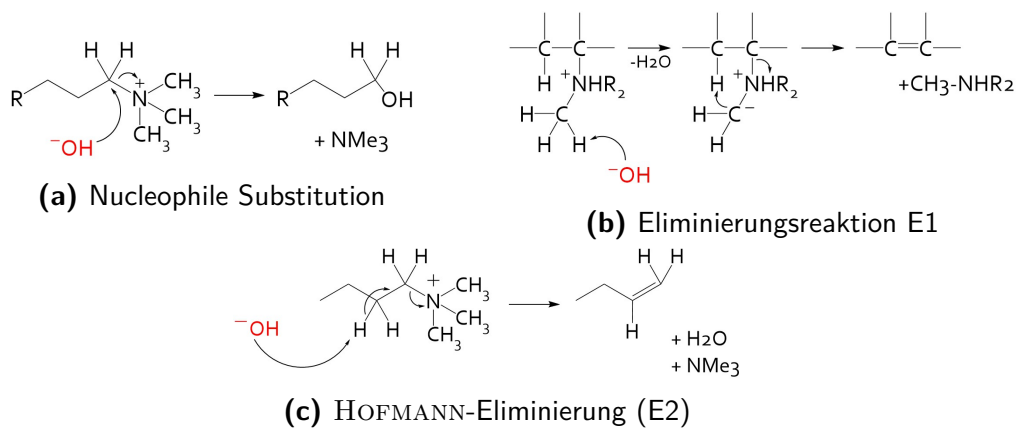


Abbildung B.2. Mögliche Abbaureaktionen innerhalb alkalischer Elektrolytmembranen.

C | Listen

Chemikalienliste

Tabelle C.1. Chemikalienliste

Bezeichnung	Hersteller	Informationen
Aceton	Fisher Chemicals	≥ 99.5 %, HPLC-grade
Acetylaceton	Carl Roth	≥ 98 %, zur Synthese
Aluminiumhydroxid	Bühler	Politur
	EMS	Politur
Ammoniumfluorid	Alfa Aesar	96 %
Ammoniumhydroxid	Fisher Chemicals	28.0 to 30.0 Gew-%, ACS Plus Grade
Ammoniumacetat	Carl Roth	≥ 97 %, p.a., ACS
Argon (Gas)	GTS-Welco	99.999 %, THC, < 0.5 ppm
AS-4 Ionomer	Tokuyama	0,05 Gew-%
Deuteriumoxid	Cambridge Isotope LABS	99 %
Essigsäure	Carl Roth	100 %, p.a
Fluorwasserstoffsäure	Alfa Aesar	48-51 %, ACS
Formaldehyd	Carl Roth	30 %, methanolfrei
Isopropanol	VWR International	99,6 %
Kaliumhydroxid	Carl Roth	99,98 %
Methanol	VWR International	≥ 99.8 %, HPLC-grade
	Fisher Chemicals	≥ 99.8 %, ACS Reagent Grade
Methanol-D	Cambridge Isotope LABS	99 %
Methanol-D4	Cambridge Isotope LABS	99,95 %
Methanol 13C	Cambridge Isotope LABS	99 %
Nafion® (D-521 Lösung)	Alfa Aesar	5 Gew-% in Wasser und Isopropanol
Natriumcarbonat	Sigma-Aldrich	≥ 99 %, BioXtra
Natriumhydrogencarbonat	Carl Roth	≥ 99 %, extra pure
Natriumhydroxid	Carl Roth	≥ 98 %, p.a.
	Sigma-Aldrich	≥ 98.0 %, BioXtra
Natriumdeuteriumoxid	Cambridge Isotope LABS	99.5 %, 30 % in D2O
Platin(II)-chlorid	Pressure Chemicals Co.	73 % Pt

Platinpulver HiSPEC [®] 9100	Alfa Aesar	60 Gew-% Pt, geträgert auf Kohlenstoff
Schwefelsäure	Carl Roth Fisher Chemicals	95 %, Supra 95-98 Gew-%, Certified ACS Plus Grade
Stickstoff (Gas)	Westfalen	99,999 Vol-%
Wasserstoffperoxid	VWR International	3 %, stabilisiert

Geräteliste

Tabelle C.2. Geräteliste

Gerätetyp	Hersteller	Informationen
E3 Series Fixed-Disk RDE tips	Pine Instruments	Arbeitselektrode: Pt ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) / Glaskohlenstoff ($A = 0,2376 \text{ cm}^2$)
F-7000 L	Hitachi	Fluoreszenzspektrometer
Cary 670 FTIR Spektrometer	Agilent	MCT Detektor + ResolutionsPro
Smartproof 5 PTFE-Messzelle	Carl Zeiss Pine Instruments Kretschmann Zelle	Konfokalmikroskop
Zennium	Zahner Elektrik	Potentiostat
CHI-601D	CH Instruments	Potentiostat
HydroFlex	Gakatel	Reversible Wasserstoffelektrode
RE-4 Ag/AgCl	BASi	Silber/Silberchlorid Elektrode (3 M NaCl)
Milli-Q	Merck Millipore	
Electrode Rotator Type 636	Pine Instruments	
VMS-C7 ADVANCED	VMR International	Thermostat
C-MAG HS 7	IKA	Thermostat
Sonorex Digitec Serie F	Bandelin	Ultraschallbad
Branson [®] CPX 2800	Branson	Ultraschallbad

D | Vorschriften

Herstellung Katalysatortinte

3,564 mg Pt/C Pulver (60 Gew-% Pt) werden abgewogen und mit 2,117 mL Reinstwasser sowie 0,529 mL Isopropanol und 0,354 mL einer 5 Gew-%igen Nafionlösung versetzt. Die Suspension wird anschließend mindestens eine halbe Stunde in einem Ultraschallbad deponiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Badtemperatur nicht ansteigt, eine Kühlung wird daher empfohlen. Von der fertigen Katalysatortinte wird ein 5 μL Tropfen auf die Elektrodenoberfläche ($A = 0,2376 \text{ cm}^2$) aufgebracht, um eine Platinmetallbeladung von $15 \mu\text{g cm}^{-2}$ zu erhalten.

Herstellung Nash-Reagenz

Das Nash-Reagenz setzt sich zusammen aus 0,02 M Acetylaceton, 0,05 M Essigsäure und 2,0 M Ammoniumacetat. Für die Herstellung von 1 L der Nash-Lösung werden 154,16 g Ammoniumacetat in 2,043 mL Acetylaceton und 2,860 mL Essigsäure aufgelöst. Die Lösung wird anschließend mit Reinstwasser auf 1 L aufgefüllt.

Herstellung Platinfilm

Für die Platin-Platierungslösung werden 95 mg Platin(II)-Chlorid in 1,34 mL Ammoniumhydroxid und 8,66 mL Reinstwasser gelöst. Die Suspension wird danach ca. 2 h auf 60°C erhitzt und zwischendurch im Ultraschallbad behandelt, um eine vollständige Auflösung zu erreichen. Von der hergestellten Lösung werden 513 μL mit 450 μL Fluorwasserstoffsäure und 3,537 mL Reinstwasser versetzt, um die endgültige Platin-Precursorlösung zu erhalten. Vor der Beschichtung wird die eine Seite des dreikantigen Si-Prisma mit Aluminiumhydroxidlösung verschiedener Partikelgrößen (5 μm , 1 μm und 0,3 μm) poliert. Zwischen den einzelnen Schritten wird das Prisma mit Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wird die zu beschichtende Oberfläche des Si-Prismas für ca. 1 min in 5 %iger Ammoniumfluoridlösung geätzt, um eine hydrophobe Oberfläche zu erzeugen. Ca. 1,5 mL der Precursorlösung wird auf das vorgeheizte Prisma (60°) aufgetragen. Die Filmbildung dauert etwa 15 Minuten (stromlose Platinbeschichtung), im Anschluss wird die überschüssige Lösung mit Wasser abgespült und das Prisma mit einem leichten Stickstoffgasstrom getrocknet.

E | Graphen

Der folgende Graph zeigt die TAFEL-Auftragung von drei alkalische Methanol-lösungen. Die Methanolkonzentration ist bei allen konstant bei 0,5 M. Die NaOH-Konzentration variiert zwischen 0,1 M und 0,5 M.

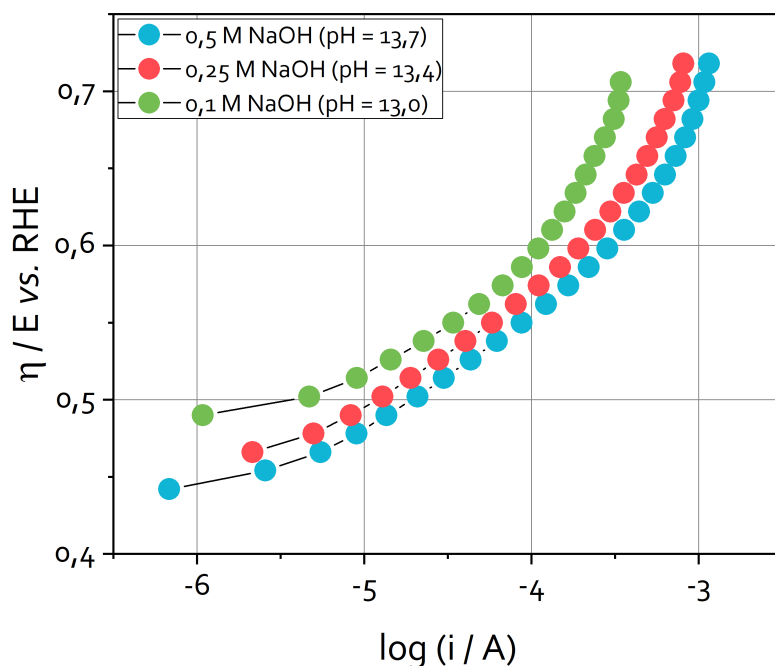


Abbildung E.1. TAFEL-Auftragung dreier alkalischer Methanol-lösungen mit je 0,5 M MeOH und einer variablen NaOH-Konzentration (0,1 M: grün; 0,25 M: rot; 0,5 M: blau). Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{rot} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 5\text{ mV s}^{-1}$.

Zur quantitativen Auswertung der Fluoreszenzspektren wird eine Kalibrierkurve benötigt. Dafür werden Lösungen mit verschiedenen Formaldehydkonzentrationen versetzt und analog des Messproben mit dem NASH-Reagenz versetzt. Anhand dieser Daten kann eine Formaldehyd-Konzentration der resultierenden Peakfläche im Fluoreszenzspektrum zugeordnet werden.

Die chronoamperometrische Messung einer 0,5 M NaOH + 0,1 M MeOH Lösung führt über den gesamten Messbereich zu keiner Detektion an DDL und somit zu keiner nachweisbaren Menge an Formaldehyd.

Die beiden folgenden Grafiken zeigen je zwei Cyclovoltammogramme, die unter Variation der Eduktkonzentration aufgenommen wurden.

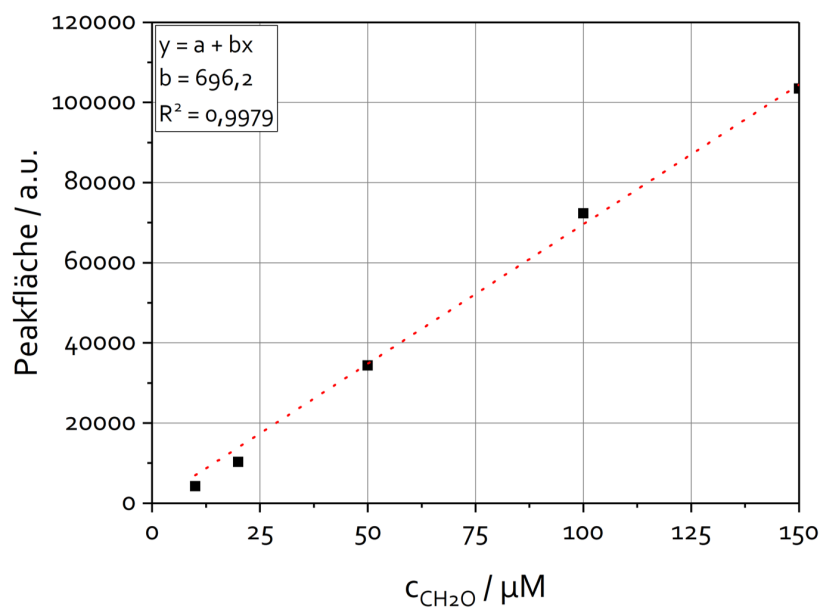


Abbildung E.2. Kalibrierkurve für die Formaldehydkonzentration aus der Peakfläche der DDL-Fluoreszenzbande.

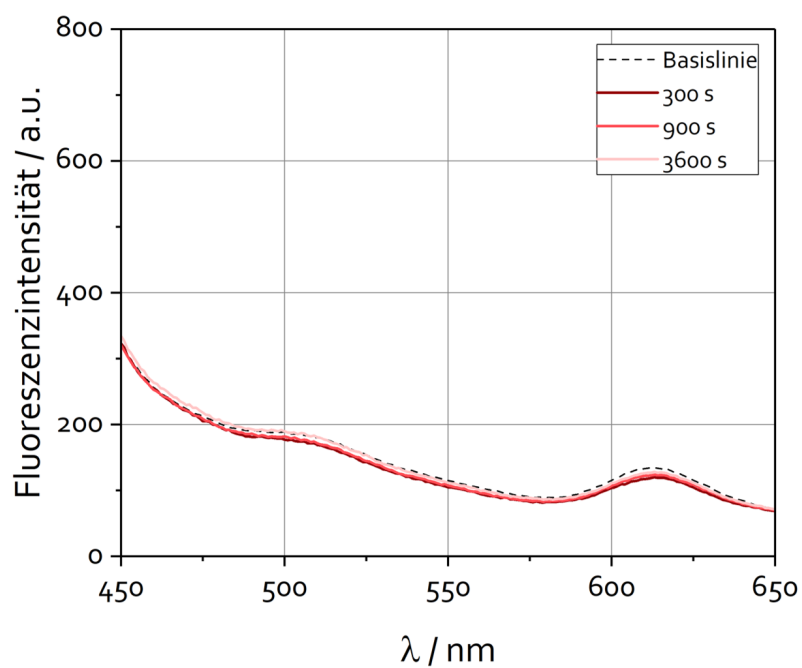


Abbildung E.3. Fluoreszenzspektren von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL) resultierend aus einer CA-Messung einer 0,5 M NaOH + 0,1 M MeOH-Lösung bei 0,71 V vs. RHE. Pt-RDE, $T = 293 \text{ K}$. $f_{\text{rot.}}$

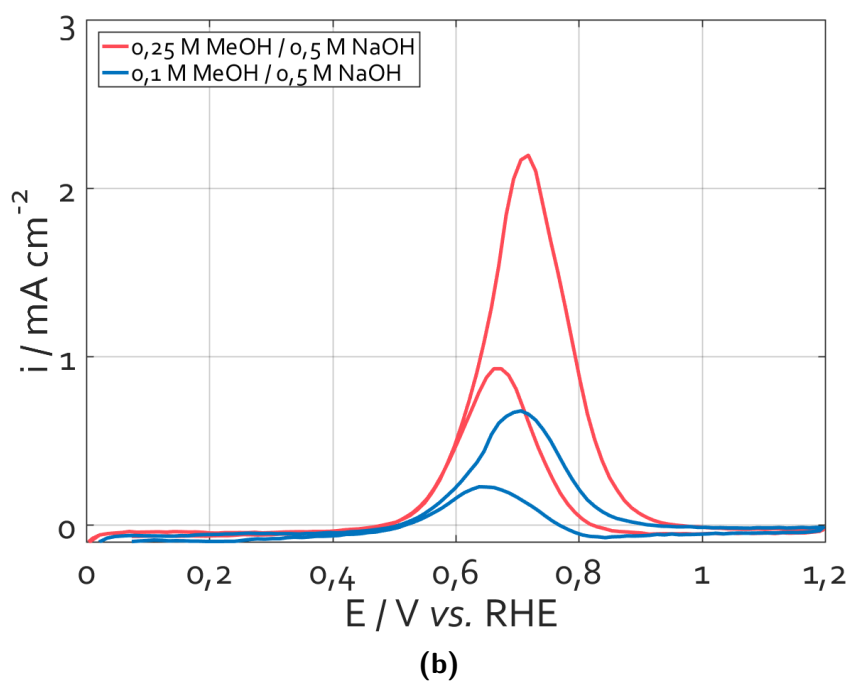
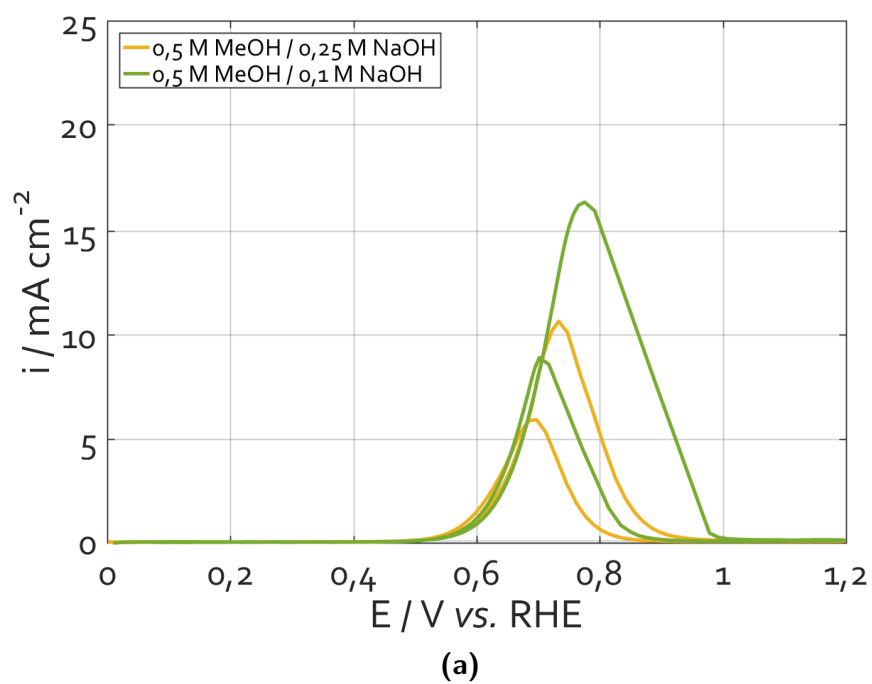


Abbildung E.4. Cyclische Voltammogramme einer alkalischen Methanollösung unter Variation der (a) NaOH- und (b) MeOH-Konzentration. Pt-RDE, $T = 293\text{ K}$, $f_{\text{rot}} = 0\text{ rpm}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$.

F | Modellierungen

pH-Verschiebung

Der Einfluss der Elektrolytänderung auf den Strom wird durch ein physikalisch-chemisches Modell beschrieben. Da die Betriebsbedingungen, d.h. der Strom weit von der Leerlaufspannung entfernt liegen, wird die Rückreaktion vernachlässigt und eine Methanoloxidationskinetik vom Tafel-Typ angenommen.

$$i = i_0 \cdot \left(\frac{c_{OH}}{c_{bulk,OH}} \right) \cdot \left(\frac{c_{MeOH}}{c_{bulk,MeOH}} \right) \cdot \exp \left(\frac{\alpha \cdot (E - E^0) \cdot F}{RT} \right) \quad (F.1)$$

i und i_0 repräsentieren die Stromdichte ($A \text{ cm}^{-2}$) beziehungsweise die Austauschstromdichte ($A \text{ cm}^{-2}$). Die weiteren Parameter charakterisieren die jeweilige Oberflächenkonzentration c oder Bulkkonzentration c_{bulk} (beide mol L^{-1}), den Ladungstransferkoeffizient α ($=0.5$), das angelegte Elektrodenpotential E (V), die Leerlaufspannung E^0 (V), FARADAY-Konstante F ($C \text{ mol}^{-1}$), universelle Gaskonstante R ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und die Temperatur T (K). Für die Annahme eines Ein-Elektronen-Prozesses, bei dem ein Hydroxidion beteiligt ist, ergibt sich ein Wert von $n=1$. Die Leerlaufspannung wird über die NERNST-Gleichung berechnet:

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}^5}{a_{CH_3OH} \cdot a_{OH^-}^6} \quad (F.2)$$

Die Hydroxidionenkonzentration wird über folgende Beziehung durch die Protonenkonzentration ersetzt: $c_{OH^-} \cdot c_{H^+} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. Die Umwandlung der Hydroxidkonzentration in die entsprechende Protonenkonzentration ermöglicht es, die NERNST-Gleichung in eine Form umzuwandeln, die den pH-Wert beinhaltet.

$$E^0 \approx E_2^{00} + 59 \text{ mV} \cdot \Delta pH \quad \text{with} \quad \Delta pH = pH_t - pH_{t=0} \quad (F.3)$$

Gleichung F.3 wird in Gleichung F.1 eingesetzt und für konstante Potential Bedingungen können die konstanten Terme E^0 und E_2^{00} in den präexponentiellen Faktor eingefügt werden.

$$i = i_0^* \cdot \left(\frac{c_{OH}}{c_{bulk,OH}} \right) \cdot \left(\frac{c_{MeOH}}{c_{bulk,MeOH}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\alpha \cdot 59 \text{ mV} \cdot \Delta pH \cdot F}{RT} \right) \quad (F.4)$$

Im Modell wird der diffuse Transport von Hydroxidionen beziehungsweise Methanol senkrecht zur Elektrodenoberfläche mit den folgenden Gleichungen berücksichtigt:

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = -D_{OH} \frac{\partial^2 c_{OH}}{\partial x^2} \quad (F.5)$$

$$\frac{dc_{MeOH}}{dt} = -D_{MeOH} \frac{\partial^2 c_{MeOH}}{\partial x^2} \quad (F.6)$$

D_{OH} ist der Diffusionskoeffizient von Hydroxid-Ionen und beträgt bei Raumtemperatur $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [138]. Die Grenzschichtdicke δ_N wird berechnet über [113]:

$$\delta_N = 1.61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D_{OH}^{1/3} \quad (F.7)$$

Die Gleichung leitet sich von der LEVICH-Gleichung ab. ω bezeichnet die Rotation der Elektrode und ν ist die kinematische Viskosität der Lösung. Diese beträgt $0.893 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Wasser bei Raumtemperatur [175]. Die folgenden Grenzbedingungen werden verwendet, um das Transportproblem zu lösen:

$$c_{OH}|_{x=\delta_N} = c_{OH,0} \quad (F.8)$$

$$-D_{OH} \left. \frac{\partial c_{OH}}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{8}{6} \frac{i}{F} \quad (F.9)$$

Für pH-Werte über 11,5 liegen fast 100 % des CO_2 als Carbonat vor. Daher wird der Faktor $8/6$ eingeführt, da acht Hydroxid-Ionen durch die gesamte Reaktion verbraucht werden, die elektrochemische Reaktion aber nur 6 Elektronen pro Methanolkölekül ergibt. Das Modell wird in Matlab implementiert und gelöst. Die partielle Differentialgleichung wird unter Verwendung eines endlichen Volumen mit 1000 Elementen diskretisiert. Die Simulation wird für den Fall eines Ein-Elektronen-Schrittes durchgeführt. Die Startbedingungen beinhalten, dass die Konzentration an der Oberfläche gleich der Konzentration in der Lösung ist, solange keine Reaktion stattfindet. Ebenfalls liegt noch ein konstanter pH-Wert vor, so dass der Strom i gleich i_0^* ist. Der Wert für den Anfangsstrom aus experimentellen Messungen unter den eingestellten Bedingungen beträgt 50 A m^{-2} .

PtOx Bildung

Für die bei hohen Potentialen auftretenden Hysterese in cyclovoltammetrischen Messungen soll mittels einer Simulation überprüft werden, ob diese auf eine Oxidbildung des Platinkatalysators zurückzuführen sind. Es wird die Vereinfachung angenommen, dass, anders als das POURBAIX-Diagramm beschreibt, nur eine Platinoxidspezies gebildet wird. Im folgenden werden die adsorbierten Spezies über

ihre Bedeckung (θ) auf der Platinelektrode definiert, die in Lösung vorliegenden über ihre Konzentration (c). Weitere Annahmen, die getroffen werden sind:

- Schneller Transport in der Lösung, d.h. in der Lösung liegt eine konstante Konzentration vor
- Der Einfluss der Wasserkonzentration ist in den Reaktionsraten inkludiert
- Konstante CO_2 - und Carbonatkonzentrationen aufgrund von gesättigten Lösungen
- Eine konstante Anzahl an Oberflächenplätzen mit identischen Eigenschaften
- Die Aktivierungsenergie für die Adsorption und die Reaktion ist unabhängig von der Oberflächenbedeckung
- Das System ist isotherm

In Tabelle F.1 sind die einzelnen Reaktionsschritte aufgeführt sowie die zugehörigen Reaktionsraten r_i ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Das Modell codiert die Reaktionen direkt in Bezug auf Kollisionswahrscheinlichkeiten, z.B. entspricht für Reaktion r_5 der Ausdruck $\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{OH}}^2$ einer Wahrscheinlichkeit, dass ein adsorbiertes CO auf zwei adsorbierte OH trifft. Die Variable θ_0 beschreibt den unbedeckten Oberflächenanteil der Elektrode. Die Summe der Variablen θ_i ergibt somit 1, die einzelnen können Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Die Konstanten für die elektrochemischen Reaktionen ($r_i = 1; 7; 10$) folgen der exponentiellen Abhängigkeit der Tafel-Gleichung, wobei k_i die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten beschreibt

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad i = 1, 10 \quad (\text{F.10})$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right) \quad i = -1, 7 \quad (\text{F.11})$$

Desweiteren werden die folgenden Gleichung für die Bilanzierung der Ladung und Spezies benötigt.

$$\frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{act}}} \cdot (r_1 - 3r_3 - r_4 - 2r_5 - 2r_6 - r_8 - r_9 - r_{10}) \quad (\text{F.12})$$

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{act}}} \cdot (r_2 - r_3) \quad (\text{F.13})$$

$$\frac{d\theta_{\text{CHO}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{act}}} \cdot (r_3 - r_4 - r_6) \quad (\text{F.14})$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{act}}} \cdot (r_4 - r_5 - r_8) \quad (\text{F.15})$$

Tabelle F.1. Übersicht der postulierten Reaktionsschritte sowie der Reaktionsraten. Basierend auf [54, 69]

1:	$\text{OH}^- + \text{Pt} \rightleftharpoons \text{OH}_{ad} + \text{e}^-$ $r_1 = k_1 \cdot c_{\text{OH}} \cdot \theta_0 - k_{-1} \cdot \theta_{\text{OH}}$
2:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{ad}$ $r_2 = k_2 \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \theta_0 - k_{-2} \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{OH}}$
3:	$\text{CH}_3\text{OH}_{ad} + 3\text{OH}_{ad} \rightleftharpoons \text{CHO}_{ad} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Pt}$ $r_3 = k_3 \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \theta_{\text{OH}}^3 - k_{-3} \cdot \theta_{\text{CHO}} \cdot \theta_0^3$
4:	$\text{CHO}_{ad} + \text{OH}_{ad} \rightarrow \text{CO}_{ad} + \text{H}_2\text{O} + \text{Pt}$ $r_4 = k_4 \cdot \theta_{\text{CHO}} \cdot \theta_{\text{OH}}$
5:	$\text{CO}_{ad} + 2\text{OH}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Pt}$ $r_5 = k_5 \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{OH}}^2$
6:	$\text{CHO}_{ad} + 2\text{OH}_{ad} \rightarrow \text{COOH}_{ad} + \text{H}_2\text{O} + \text{Pt}$ $r_6 = k_6 \cdot \theta_{\text{CHO}} \cdot \theta_{\text{OH}}^2$
7:	$\text{COOH}_{ad} + \text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Pt}$ $r_7 = k_7 \cdot \theta_{\text{COOH}}$
8:	$\text{CO}_{ad} + \text{OH}_{ad} \rightarrow \text{COOH}_{ad} + \text{Pt}$ $r_8 = k_8 \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{OH}}$
9:	$\text{COOH}_{ad} + \text{OH}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Pt}$ $r_9 = k_9 \cdot \theta_{\text{COOH}} \cdot \theta_{\text{OH}}$
10:	$\text{OH}^- + \text{OH}_{ad} \rightleftharpoons \text{PtO} [\text{PtOx}] + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $r_{10} = k_{10} \cdot c_{\text{OH}} \cdot \theta_{\text{OH}} - k_{-10} \cdot \theta_{\text{PtOx}}$

Tabelle F.2. Model constants

Constants	Value	Units
F	$9.649 \cdot 10^4$	C mol^{-1}
R	8.314	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
A	$1.96 \cdot 10^{-5}$	m^2
C_{dl}	$10.63 \cdot 10^{-5}$	F
C_{act}	$2.76 \cdot 10^{-5}$	mol m^{-2}
c_{OH}	0.5	mol l^{-1}
c_{CH_3OH}	0.5	mol l^{-1}
α	0.5	

$$\frac{d\theta_{COOH}}{dt} = \frac{1}{C_{act}} \cdot (r_6 + r_8 - r_7 - r_9) \quad (\text{F.16})$$

$$\frac{d\theta_{PtOx}}{dt} = \frac{1}{C_{act}} \cdot r_{10} \quad (\text{F.17})$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{i_{cell} - F \cdot (r_1 + r_{10} - r_7)}{C_{dl}} \quad (\text{F.18})$$

Tabelle X fasst alle universellen und gemessenen Parameter für das Modell zusammen. Die Werte für C_{act} und C_{dl} werden basierend auf dem CV des puren Elektrolyten berechnet. Die auf die Elektrodenoberfläche bezogene Doppelschichtkapazität von $0,54 \text{ mF cm}^{-2}$ ist vergleichbar mit Literaturwerten [224]. Die kinetischen Konstanten werden aus experimentellen Daten identifiziert. Basierend auf der Kombination globaler Optimierungsmethoden und einer Parameterstudie wird die Parameteridentifikation durchgeführt. Der Abstand zwischen vorhergesagtem und gemessenem Stromwert wird während des Anpassungsvorgangs minimiert, um die Identifikation der Parameter zu erreichen:

$$\min(f(k_i) | k_i \in \Omega) : f = \sum_i (i_{cell,i}^{sim} - i_{cell,i}^{exp})^2 \quad (\text{F.19})$$

G | Ergänzende Angaben

Reaktionsmechanismen der heterogenen Katalyse

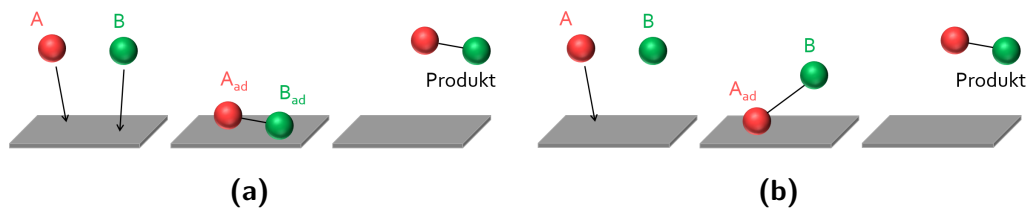
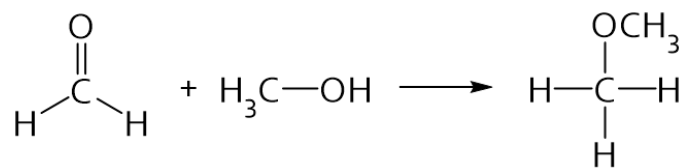
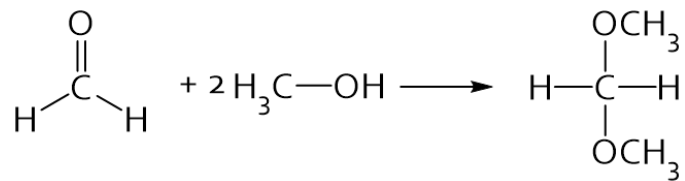


Abbildung G.1. Schematische Darstellung des (a) LANGMUIR-HINSHELWOOD- und (b) des ELEY-RIDEAL-Mechanismus.

(Halb)Acetalbildung



(a)



(b)

Abbildung G.2. (a) Halbacetal- und (b) Acetalbildung aus Formaldehyd und Methanol.

H | Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

"The influence of adsorbed substances on alkaline methanol electro-oxidation"

Haisch, T., Kubannek, F., Baranton, S., Coutanceau, C., Krewer, U., *Electrochimica Acta*, **2019**, 295, 278-285.

"Quantification of formaldehyde production during alkaline methanol electrooxidation"

Haisch, T., Kubannek, F., Haisch, C., Bahnemann, D., Krewer, U., *Electrochemistry Communications*, **2019**, 102, 57-62.

"Parameter identification in cyclic voltammetry of alkaline methanol oxidation"

Clees, T., Nikitina, L., Nikitin, I., Pott, S., Haisch, T., Kubannek, F., Krewer, U., in *Proc. SIMULTECH, 8th Int. Conf. on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Application*, **2018**, 279-288.

"Electrochemical Impedance Spectroscopy of Alkaline Methanol Oxidation"

Clees, T., Nikitina, L., Nikitin, I., Pott, S., Haisch, T., Kubannek, F., Krewer, U., in *Proc. INFOCOMP 2017, The Seventh International Conference on Advanced Communications and Computation*, **2017**, 46-51.

Poster und Vorträge

"Origin of the hysteresis between forward and reverse peak in cyclic voltammograms of the alkaline methanol electrooxidation"

Haisch, T., Kubannek, F., Krewer, U., ModVal, 13. April **2018**, Aarau, Schweiz.

"Identification of the kinetics of the alkaline methanol electro-oxidation reaction by dynamic methods"

Haisch, T., Kubannek, F., Nikitina, L., Nikitin, I., Pott, S., Clees, T., Krewer, U., Jahrestreffen Reaktionstechnik, 07.-09. Mai **2018**, Würzburg, Deutschland.

"Application of Nash's reagent in electrochemistry - formaldehyde determination during alkaline methanol oxidation"

Haisch, T., Kubannek, F., Haisch, C., Bahnemann, D., Krewer, U., International Symposium on Electrocatalysis, 30. August **2018**, Szczyrk, Polen.

"The influence of adsorbed substances on alkaline methanol electrooxidation"

Haisch, T., Kubannek, F., Baranton, S., Coutanceau, C., Krewer, U., Electrochemistry, 24.-26. September **2018**, Ulm, Deutschland.

Literatur

- (1) Tripkovic, A.; Popovic, K.; Grgur, B.; Blizanac, B.; Ross, P.; Markovic, N. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3707–3714.
- (2) Christensen, P.; Hamnett, A.; Munk, J.; Troughton, G. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 251–258.
- (3) Schönbein, C. F. *Philos. Mag.* **1839**, *14*, 43–45.
- (4) Grove, W. R.; Phil, M. *Philos. Mag.* **1839**, *14*, 127–130.
- (5) Lehmann, J.; Luschinetz, T., *Wasserstoff und Brennstoffzellen: Unterwegs mit dem saubersten Kraftstoff*; Springer-Verlag: 2014.
- (6) Litz, L. M.; Kordesch, K. V. in *Fuel Cell Systems*; ACS Publications: 1965, S. 166–187.
- (7) Kordesch, K. V. *From Electrocatal. Fuel Cells* **1972**, 157–64.
- (8) Kordesch, K.; Gsellmann, J.; Cifrain, M.; Voss, S.; Hacker, V.; Aronson, R. R.; Fabjan, C.; Hejze, T.; Daniel-Ivad, J. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 190–197.
- (9) O'Hayre, R.; Cha, S.-W.; Colella, W.; Prinz, F. B., *Fuel Cells: Fundamentals*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2005.
- (10) Kordesch, K. V.; Simader, G. R., *Fuel Cells: and Their Applications*; VCH Verlagsgesellschaft MbH: Weinheim, 1996.
- (11) Hirschenhofer, J.; Stauffer, D.; Engleman, R.; Klett, M., *Fuel Cell Handbook*; Parsons Corporation: Reading, 1998.
- (12) Apanel, G.; Johnson, E. *Fuel Cells Bulletin* **2004**, *2004*, 12–17.
- (13) Lipman, T. E. *What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy*; Techn. Ber.; University of California, 2004.
- (14) Balat, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4013–4029.
- (15) Coutanceau, C.; Baranton, S.; Lamy, C. in *Theory and Experiment in Electrocatalysis*; Springer: 2010, S. 397–501.
- (16) Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8290–8301.
- (17) Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 3135–3191.

- (18) Ozoemena, K. I. *RSC Adv.* **2016**, 89523–89550.
- (19) Jeffries-Nakamura, B.; Narayanan, S.; Valdez, T.; Chun, W. *Making hydrogen by electrolysis of methanol*; Techn. Ber. 6; NASA Tech Brief, 2004.
- (20) Bagotzky, V.; Vassiliev, Y. B. *Electrochim. Acta* **1966**, 11, 1439–1461.
- (21) Hoster, H.; Iwasita, T.; Baumgärtner, H.; Vielstich, W. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A496–A501.
- (22) Iwasita, T. in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*; John Wiley & Sons: 2003, S. 603–624.
- (23) Hou, G.; Parrondo, J.; Ramani, V.; Prakash, J. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, F252–F258.
- (24) Varela, F.; Savadogo, O. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2009**, 17–24.
- (25) Wiley D., F. W. G. in *Formaldehyde and Cognition*, Drioli E., G. L., Hrsg.; Springer: 2016, S. 653–654.
- (26) Han, J.; Liu, H. *J. Power Sources* **2007**, 164, 166–173.
- (27) Liu, F.; Wang, C.-Y. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B514–B522.
- (28) Scott, K.; Taama, W.; Argyropoulos, P.; Sundmacher, K. *J. Power Sources* **1999**, 83, 204–216.
- (29) Markovic, N.; Gasteiger, H.; Ross, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1591–1597.
- (30) Blizanac, B.; Ross, P.; Markovic, N. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 2264–2271.
- (31) Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*; John Wiley & Sons: 1992; Bd. 30.
- (32) Adzic, R.; Avramov-Ivic, M.; Tripkovic, A. *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1353–1357.
- (33) Tripkovic, A.; Popovic, K.; Momcilovic, J.; Draic, D. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 418, 9–20.
- (34) Prabhuram, J.; Manoharan, R. *J. Power Sources* **1998**, 74, 54–61.
- (35) Schulze, M.; Gülzow, E. *J. Power Sources* **2004**, 127, 252–263.
- (36) Wagner, N.; Schulze, M.; Gülzow, E. *J. Power Sources* **2004**, 127, 264–272.
- (37) Chen, Y.; Zhuang, L.; Juntao, L. *Chin. J. Catal.* **2007**, 28, 870–874.
- (38) Taraszkewska, J.; Roslonek, G. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364, 209–213.
- (39) Miyazaki, K.; Sugimura, N.; Matsuoka, K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Matsuoka, M.; Ogumi, Z. *J. Power Sources* **2008**, 178, 683–686.

-
- (40) Bidault, F.; Brett, D.; Middleton, P.; Brandon, N. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 39–48.
- (41) Yu, E. H.; Scott, K. *J. Power Sources* **2004**, *137*, 248–256.
- (42) Slade, R. C.; Kizewski, J. P.; Poynton, S. D.; Zeng, R.; Varcoe, J. R. in *Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*; Springer Science+Business Media: New York, 2013, S. 9–29.
- (43) Gülzow, E. *J. Power Sources* **1996**, *61*, 99–104.
- (44) Varcoe, J. R.; Slade, R. C. *Fuel cells* **2005**, *5*, 187–200.
- (45) Parsons, R.; VanderNoot, T. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *257*, 9–45.
- (46) Wang, Y.; Li, L.; Hu, L.; Zhuang, L.; Lu, J.; Xu, B. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 662–666.
- (47) Tuckerman, M.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 5749–5752.
- (48) Asthagiri, D.; Pratt, L. R.; Kress, J. D.; Gomez, M. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 7229–7233.
- (49) Marx, D. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1848–1870.
- (50) Grew, K. N.; Chiu, W. K. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B327–B337.
- (51) Hellström, M.; Quaranta, V.; Behler, J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1232–1243.
- (52) Schlatter, M. in *Fuel Cells*; Reinhold Publ. Corp.: New York, 1963, S. 199.
- (53) Hayes, J. R.; Zeller, D.; Friesen, C. *ECS Trans.* **2008**, *13*, 41–54.
- (54) Beden, B.; Kadirgan, F.; Lamy, C.; Leger, J. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *142*, 171–190.
- (55) Biegler, T.; Rand, D.; Woods, R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1971**, *29*, 269–277.
- (56) Tripkovic, A.; Popovic, K.; Momcilovic, J.; Drazic, D. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 173–181.
- (57) Tripkovic, A.; Popovic, K.; Lovic, J. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3163–3173.
- (58) Smith, R. E.; Urbach, H. B.; Hatfield, N. L. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4121–4123.
- (59) Podlovchenko, B.; Gorgonova, E. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1964**, *156*, 673–676.
- (60) Bagotzky, V.; Vassiliev, Y.; Khazova, O. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *81*, 229–238.

- (61) Morallon, E.; Rodes, A.; Vazquez, J.; Perez, J. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *391*, 149–157.
- (62) Beden, B.; Leger, J.; Lamy, C. in *Modern Aspects of Electrochemistry*; Plenum: New York, 1992, S. 97.
- (63) Beden, B.; Lamy, C.; Bewick, A.; Kunimatsu, K. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *121*, 343–347.
- (64) Santasalo-Aarnio, A.; Kwon, Y.; Ahlberg, E.; Kontturi, K.; Kallio, T.; Kopper, M. T. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 466–469.
- (65) Jusys, Z.; Massong, H.; Baltruschat, H. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1093–1098.
- (66) Shimazu, K.; Kaneda, K.; Kita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2069–2074.
- (67) Spendelow, J. S.; Goodpaster, J. D.; Kenis, P. J.; Wieckowski, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 10457–10464.
- (68) Spendelow, J. S.; Wieckowski, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2654–2675.
- (69) Yu, E. H.; Scott, K.; Reeve, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 17–24.
- (70) Soda, T.; Kaisha, K. Anion exchange membranes and their production. Patent, 1401997 (GB), 1972.
- (71) Hansen, R.; Wheaton, R. Separation of acid from polymers by dialysis with anion exchange membrane. Patent, 3244620 (US), 1966.
- (72) Altmeier, P. Strongly alkaline anion exchange membranes and process for producing the same. Patent, 5746917 (US), 1998.
- (73) Aminabhavi, T.; Kulkarni, P.; Kariduraganavar, M. Ion exchange membranes, methods and processes for production thereof and uses in specific applications. Patent, 7544278 (US), 2009.
- (74) Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. *J. Membr. Sci.* **2011**, *377*, 1–35.
- (75) Yan, J.; Hickner, M. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2349–2356.
- (76) Wang, J.; Li, S.; Zhang, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3890–3896.
- (77) Robertson, N. J.; Kostalik IV, H. A.; Clark, T. J.; Mutolo, P. F.; Abruna, H. D.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3400–3404.
- (78) Jochen, K.; Andreas, U.; Martin, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2874–2888.
- (79) Li, L.; Wang, Y. *J. Membr. Sci.* **2005**, *262*, 1–4.
- (80) Li, X.; Yu, Y.; Meng, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1414–1422.

-
- (81) Lin, X.; Liu, Y.; Poynton, S.; Ong, A.; Varcoe, J.; Wu, L.; Li, Y.; Liang, X.; Li, Q.; Xu, T. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 259–268.
- (82) Yan, X.; Gu, S.; He, G.; Wu, X.; Zheng, W.; Ruan, X. *J. Membr. Sci.* **2014**, *466*, 220–228.
- (83) Lin, X.; Liang, X.; Poynton, S. D.; Varcoe, J. R.; Ong, A. L.; Ran, J.; Li, Y.; Li, Q.; Xu, T. *J. Membr. Sci.* **2013**, *443*, 193–200.
- (84) Katzfuß, A.; Gogel, V.; Jörissen, L.; Kerres, J. *J. Membr. Sci.* **2013**, *425*, 131–140.
- (85) Danks, T. N.; Slade, R. C.; Varcoe, J. R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3371–3373.
- (86) Tzanetakis, N.; Varcoe, J.; Slade, R.; Scott, K. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 115–119.
- (87) Varcoe, J. R.; Slade, R. C. *Electrochem. Commun.* **2006**, 839–843.
- (88) Danks, T. N.; Slade, R. C.; Varcoe, J. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 712–721.
- (89) Slade, R. C.; Varcoe, J. R. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 585–597.
- (90) Tripkovic, A.; Strbac, S.; Popovic, K. D. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 484–490.
- (91) Tripkovic, A. V.; Popovic, K. D.; Lovic, J.; Jovanovic, V.; Kowal, A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *572*, 119–128.
- (92) Kadirgan, F.; Beden, B.; Leger, J.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *125*, 89–103.
- (93) Watanabe, M.; Motoo, S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *60*, 259–266.
- (94) Shen, P. K.; Xu, C.; Zeng, R.; Liu, Y. *Electrochemical and solid-state letters* **2006**, *9*, A39–A42.
- (95) Wang, J.; Xi, J.; Bai, Y.; Shen, Y.; Sun, J.; Chen, L.; Zhu, W.; Qiu, X. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 555–560.
- (96) Slade, S.; Campbell, S.; Ralph, T.; Walsh, F. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1556–A1564.
- (97) Dobos, D., *Electrochemical data: A handbook for electrochemists in industry and universities*; Elsevier Scientific Pub. Co.: Amsterdam, 1975.
- (98) Yanagi, H.; Fukuta, K. *ECS Trans.* **2008**, *16*, 257–262.
- (99) Wang, X.; McClure, J. P.; Fedkiw, P. S. *Electrochim. Acta* **2012**, *79*, 126–132.
- (100) Kowal, A.; Port, S. N.; Nichols, R. J. *Catal. Today* **1997**, *38*, 483–492.

- (101) Borkowska, Z.; Tymosiak-Zielinska, A.; Shul, G. *Electrochimica acta* **2004**, *49*, 1209–1220.
- (102) Xu, C.; Cheng, L.; Shen, P.; Liu, Y. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 997–1001.
- (103) Antolini, E.; Perez, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15752–15765.
- (104) Singh, R.; Sharma, T.; Singh, A.; Mishra, D.; Tiwari, S. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2322–2330.
- (105) Xu, C.; Tian, Z.; Shen, P.; Jiang, S. P. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2610–2618.
- (106) Ye, K.-H.; Zhou, S.-A.; Zhu, X.-C.; Xu, C.-W.; Shen, P. K. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 108–111.
- (107) Schmidt, T.; Ross, P.; Markovic, N. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12082–12086.
- (108) Markovic, N.; Ross Jr, P. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117–229.
- (109) Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie.*, 2005.
- (110) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Leddy, J.; Zoski, C. G., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; John Wiley & Sons: New York, 1980; Bd. 2.
- (111) Gonzalez-Cobos, J.; Baranton, S.; Coutanceau, C. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7155–7164.
- (112) Garsany, Y.; Ge, J.; St-Pierre, J.; Rocheleau, R.; Swider-Lyons, K. E. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F628–F640.
- (113) Levich, V. G., *Physicochemical hydrodynamics*; Prentice hall: 1962.
- (114) Nash, T. *Biochemical Journal* **1953**, *55*, 416.
- (115) Belman, S. *Anal. Chim. Acta* **1963**, *29*, 120–126.
- (116) Trasatti, S.; Petrii, O. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711–734.
- (117) Dubau, L.; Castanheira, L.; Berthome, G.; Maillard, F. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 273–281.
- (118) Holby, E. F.; Sheng, W.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 865–871.
- (119) Ferreira, P.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D.; Makharia, R.; Kocha, S.; Gasteiger, H. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2256–A2271.
- (120) Schmittinger, W.; Vahidi, A. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 1–14.
- (121) Chatenet, M.; Aurousseau, M.; Durand, R.; Andolfatto, F. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D47–D55.

-
- (122) Hansen, H. A.; Rossmeisl, J.; Norskov, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3722–3730.
- (123) Zadick, A.; Dubau, L.; Sergent, N.; Berthome, G.; Chatenet, M. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4819–4824.
- (124) Lafforgue, C.; Zadick, A.; Dubau, L.; Maillard, F.; Chatenet, M. *Fuel Cells* **2018**.
- (125) Douglas, R.; EL-SHAMY, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 1–8.
- (126) Wikby, A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *39*, 103–109.
- (127) Mayrhofer, K.; Wiberg, G.; Arenz, M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, P1–P5.
- (128) Mayrhofer, K.; Crampton, A.; Wiberg, G.; Arenz, M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, P78–P81.
- (129) Garsany, Y.; Baturina, O. A.; Swider-Lyons, K. E.; Kocha, S. S. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6321–6328.
- (130) Larsen, M. J.; Morales, I. J.; Cavaliere, S.; Zajac, J.; Jones, D. J.; Roziere, J.; Kaluza, L.; Gulkova, D.; Odgaard, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7166–7176.
- (131) Tripkovic, A.; Gojkovic, S.; Popovic, K.; Lovic, J. *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, *71*, 1333–1343.
- (132) Ko, H.-W.; Juang, H.-K. *Journal of applied electrochemistry* **1983**, *13*, 725–730.
- (133) Vega, J. A.; Smith, S.; Mustain, W. E. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B349–B354.
- (134) Pourbaix, M.; Van Muylder, J.; De Zoubov, N. *Platinum Met. Rev.* **1959**, *3*, 47–53.
- (135) Doo, G.; Lee, J. H.; Yuk, S.; Choi, S.; Lee, D.-H.; Lee, D. W.; Kim, H. G.; Kwon, S. H.; Lee, S. G.; Kim, H.-T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 17835–17841.
- (136) Speder, J.; Zana, A.; Arenz, M. *Catal. Today* **2016**, *262*, 82–89.
- (137) Iden, H.; Ohma, A. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *693*, 34–41.
- (138) Lee, S. H.; Rasaiah, J. C. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 124505.
- (139) Derlacki, Z.; Easteal, A.; Edge, A.; Woolf, L.; Roksandic, Z. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5318–5322.
- (140) Gileadi, E., *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*; Wiley-VCH: 2015.

- (141) Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1795–1803.
- (142) Gojkovic, S. L.; Vidakovic, T.; Durovic, D. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3607–3614.
- (143) Hou, G.; Prakash, J. *ECS Trans.* **2006**, *1*, 27–33.
- (144) Fletcher, S. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 537–549.
- (145) Saraby-Reintjes, A. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 251–254.
- (146) De Chialvo, M. G.; Chialvo, A. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 379–382.
- (147) Tapan, N. A.; Prakash, J. *Turk. J. Eng. Environ. Sci.* **2005**, *29*, 95–104.
- (148) De Faria, L.; Boodts, J.; Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 1195–1199.
- (149) Lai, S.; Lebedeva, N.; Housmans, T.; Koper, M. *Top. Catal.* **2007**, *46*, 320–333.
- (150) Tarasevich, M.; Radyushkina, K. *Elektrokhimiya* **1970**, *6*, 812–819.
- (151) Srinivasan, S., *Fuel cells: from fundamentals to applications*; Springer Science & Business media: 2006.
- (152) McNaught A. D. und Wilkinson, A., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications: 1997.
- (153) Trasatti, S. in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Garche, J., Hrsg.; Elsevier: 2009, S. 23–31.
- (154) Cofre, P.; Bustos, A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *154*, 155–169.
- (155) Vargas, R.; Borrás, C.; Mostany, J.; Scharifker, B. R. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 326–333.
- (156) Atkins, P.; de Paula, J., *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: 2013.
- (157) Damjanovic, A.; Genshaw, M.; Bockris, J. O. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4057–4059.
- (158) Paulus, U.; Schmidt, T.; Gasteiger, H.; Behm, R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 134–145.
- (159) Compton, R. G.; Banks, C. E., *Understanding Voltammetry*; World Scientific Publishing Co.: 2007.
- (160) Brett, C.; Oliveira Brett, A. M., *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; 544.6 BRE, 1993.
- (161) Wächter, M., *Tabellenbuch der Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- (162) Mancharan, R.; Goodenough, J. B. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 875–887.

-
- (163) Hofstead-Duffy, A. M.; Chen, D.-J.; Sun, S.-G.; Tong, Y. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5205–5208.
- (164) Chung, D. Y.; Lee, K.-J.; Sung, Y.-E. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9028–9035.
- (165) Petrii, O. A. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 609.
- (166) Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *229*, 395–406.
- (167) Ende, D.; Mangold, K.-M. *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 134–140.
- (168) Schiller, C.; Richter, F; Gülzow, E; Wagner, N *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 374–378.
- (169) Müller, J. T.; Urban, P. M.; Hölderich, W. F. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 157–160.
- (170) Krewer, U.; Christov, M.; Vidakovic, T; Sundmacher, K. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *589*, 148–159.
- (171) Chakraborty, D.; Chorkendorff, I.; Johannessen, T. *Journal of power sources* **2006**, *162*, 1010–1022.
- (172) Keddam, M.; Mottos, O. R.; Takenouti, H. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 257–266.
- (173) Maleeva, M.; Rybkina, A.; Marshakov, A.; Elkin, V. *Prot. Met.* **2008**, *44*, 548–556.
- (174) Haisch, T; Kubannek, F; Baranton, S; Coutanceau, C; Krewer, U *Electrochim. Acta* **2019**, *295*, 278–285.
- (175) Noda, K.; Ohashi, M.; Ishida, K. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 326–328.
- (176) Treimer, S.; Tang, A.; Johnson, D. C. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 165–171.
- (177) Zhou, Z.-Y.; Tian, N.; Chen, Y.-J.; Chen, S.-P.; Sun, S.-G. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 111–119.
- (178) Kunitatsu, K; Yoda, T; Tryk, D.; Uchida, H; Watanabe, M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 621–629.
- (179) Jusys, Z.; Behm, R. J. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 747.
- (180) Kinomoto, Y; Watanabe, S; Takahashi, M; Ito, M *Surf. Sci.* **1991**, *242*, 538–543.
- (181) Lambert, D. K. *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 297–300.
- (182) Corrigan, D. S.; Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2252–2256.
- (183) Lane, G.; Miller, J.; Modica, F.; Barr, M. *J. Catal.* **1993**, *141*, 465–477.

- (184) Chen, D.-J.; Hofstead-Duffy, A. M.; Park, I.-S.; Atienza, D. O.; Susut, C.; Sun, S.-G.; Tong, Y. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8735–8743.
- (185) Bo, A.; Sanicharane, S.; Sompalli, B.; Fan, Q.; Gurau, B.; Liu, R.; Smotkin, E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7377–7381.
- (186) Huerta, F.; Montilla, F.; Morallón, E.; Vázquez, J. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1221–1226.
- (187) Shigeishi, R.; King, D. A. *Surf. Sci.* **1976**, *58*, 379–396.
- (188) Krebs, H.-J.; Lüth, H. *Appl. Phys.* **1977**, *14*, 337–342.
- (189) Cao, D.; Lu, G.-Q.; Wieckowski, A.; Wasileski, S. A.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11622–11633.
- (190) Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Schmidt, T.; Wandelt, K.; Ross, P.; Markovic, N. *Surf. Sci.* **2002**, *506*, 287–296.
- (191) Spendelow, J.; Lu, G.; Kenis, P.; Wieckowski, A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 215–224.
- (192) Engel, T.; Ertl, G. *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 1.
- (193) Chang, S. C.; Leung, L.-W. H.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5341–5345.
- (194) Holleman, A.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: 1995.
- (195) Miller, F. A.; Wilkins, C. H. *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1253–1294.
- (196) Chowdhury, S. R.; Ghosh, S.; Bhattacharya, S. K. *Electrochim. Acta* **2017**, *225*, 310–321.
- (197) Su, T.; He, R. in *Formaldehyde and Cognition*; Springer: 2017, S. 271–295.
- (198) Stauffer, H.; Bourquin, J. *Contrib. Tob. Res.* **1971**, *6*, 21–26.
- (199) Rozylo, T.; Zabinska, A.; Tyihak, E.; Rozylo-Kalinowska, I. *J. Planar Chromatogr.–Mod. TLC* **2000**, *13*, 394–396.
- (200) Peter, H. Y.; Cauglin, C.; Wempe, K. L.; Gubisne-Haberle, D. *Anal. Biochem.* **2003**, *318*, 285–290.
- (201) Riess, U.; Tegtbur, U.; Fauck, C.; Fuhrmann, F.; Markewitz, D.; Salthammer, T. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *669*, 53–62.
- (202) Li, Q.; Oshima, M.; Motomizu, S. *Talanta* **2007**, *72*, 1675–1680.
- (203) Melcher, J.; Feroz, S.; Bahnemann, D. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 6341–6348.
- (204) Guennemann, C.; Haisch, C.; Fleisch, M.; Schneider, J.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W. *ACS Catal.* **2018**, *9*, 1001–1012.

-
- (205) Haisch, C.; Schneider, J.; Fleisch, M.; Gutzmann, H.; Klassen, T.; Bahne-
mann, D. W. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12811–12823.
- (206) Childers, C. L.; Huang, H.; Korzeniewski, C. *Langmuir* **1999**, 15, 786–789.
- (207) Birdja, Y. Y.; Koper, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2030–2034.
- (208) Buck, R.; Griffith, L. *J. Electrochem. Soc.* **1962**, 109, 1005–1013.
- (209) Nishimura, K.; Ohnishi, R.; Kunitatsu, K.; Enyo, M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 258, 219–225.
- (210) Lopes, M.; Fonseca, I.; Olivi, P.; Beden, B.; Hahn, F.; Leger, J.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 346, 415–432.
- (211) Olivi, P.; Bulhoes, L.; Leger, J.; Hahn, F.; Beden, B.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 370, 241–249.
- (212) Olivi, P.; Bulhoes, L.; Leger, J.-M.; Hahn, F.; Beden, B.; Lamy, C. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 927–932.
- (213) Avramov-Ivic, M.; Adzic, R.; Bewick, A.; Razaq, M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 240, 161–169.
- (214) Garcia, G.; Koper, M. T. *ChemPhysChem* **2011**, 12, 2064–2072.
- (215) Markovic, N.; Schmidt, T.; Grgur, B.; Gasteiger, H.; Behm, R.; Ross, P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8568–8577.
- (216) Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Keeley, G. P.; Mayrhofer, K. J. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, H822–H830.
- (217) Tilak, B.; Conway, B.; Angerstein-Kozlowska, H. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, 48, 1–23.
- (218) Kita, H.; Ye, S.; Aramata, A.; Furuya, N. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, 295, 317–331.
- (219) Clees, T.; Nikitina, L.; Nikitin, I.; Pott, S.; Haisch, T.; Kubannek, F.; Krewer, U. in *Proc. SIMULTECH, 8th Int. Conf. on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Application*, 2018, S. 279–288.
- (220) Xia, X.; Iwasita, T.; Ge, F.; Vielstich, W. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 711–718.
- (221) Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross JR, P. N.; Cairns, E. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12020–12029.
- (222) Christensen, P.; Hamnett, A.; Troughton, G. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 362, 207–218.
- (223) Christensen, P.; Linares-Moya, D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 114, 1094–1101.
- (224) Breiter, M. *Electrochim. Acta* **1963**, 8, 973–983.